材料科学与技术丛书

R. W. 卡恩　P. 哈森　E. J. 克雷默　主编

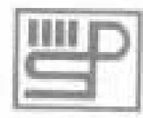
（第10B卷）

核材料

（第II部分）

（美）B. R. T. 弗罗斯特　主编

科学出版社



材料科学与技术丛书(第10B卷)

R.W.卡恩　P.哈森　E.J.克雷默　主编

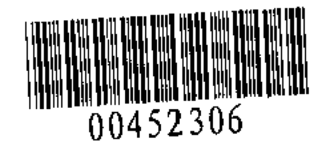
核　材　料

(第Ⅱ部分)

〔美〕B.R.T.弗罗斯特　主编

周邦新　等译





科学出版社

1999

图字：01-97-1621 号

图书在版编目（CIP）数据

核材料（第Ⅱ部分）/〔美〕B. R. T. 弗罗斯特主编；周邦新等译. -北京：科学出版社，1999. 8
（材料科学与技术丛书：第 10B 卷）
书名原文：Nuclear Materials Part Ⅱ
ISBN 7-03-007016-8

Ⅰ. 核… Ⅱ. ①弗… ②周… Ⅲ. ①材料科学②核能-工程材料 Ⅳ. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字（98）第 27550 号

科学出版社出版
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码：100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行　各地新华书店经售

*

1999 年 7 月第 一 版　开本：787×1092 1/16
1999 年 7 月第一次印刷　印张：27 1/4
印数：1—1700　字数：622 000

定价：62.00 元

（如有印装质量问题，我社负责调换（新欣））

《材料科学与技术》丛书
中文版编委会

总 译 序

20世纪80年代末，英国剑桥大学的R.W. 卡恩教授、德国哥丁根大学的P. 哈森教授和美国康乃尔大学的E.J. 克雷默教授共同主编了《材料科学与技术》(Materials Science and Technology) 丛书。该丛书是自美国麻省理工学院于80年代中期编写的《材料科学与工程百科全书》(Encyclopedia of Materials Science and Engineering) 问世以来的又一部有关材料科学和技术方面的巨著。该丛书全面系统地论述了材料的形成机理、生产工艺及国际公认的科研成果，既深刻阐述了有关的基础理论，具有很高的学术水平，又密切结合生产实际，实用价值较强。

该丛书共19卷 (23分册)，分三大部分：第1～6卷主要阐述材料科学的基础理论；第7～14卷重点介绍材料的基本性能及实际应用；第15～19卷则着重论述材料的最新加工方法和工艺。

该丛书覆盖了现代材料科学的各个领域，系统而深入地对材料科学和技术的各个方面进行了精辟的论述，并附以大量图表加以说明，使其内容更加全面、翔实，论述也比较严谨、简洁。

有400余名国际知名学者、相关领域的学术带头人主持或参加了该丛书的撰写工作，从而使该丛书具有很高的权威性和知名度。

该丛书各卷都附有大量参考文献，从而为科技工作者进一步深入探讨提供了便利。

随着我国科学技术的飞速发展，我国从事与材料有关研究的科技人员约占全部科技人员的1/3，国内现有的有关材料科学方面的著作远远满足不了广大科技人员的需求。因此，把该丛书译成中文出版，不但适应我国国情，可以满足广大科技人员的需要，而且必将促进我国材料科学技术的发展。

基于此，几年前我们就倡议购买该丛书的版权。科学出版社与德国VCH出版社经过谈判，于1996年10月达成协议，该丛书的中文版由科学出版社独家出版。

为使该丛书中文版尽快与广大读者见面，我们成立了以师昌绪、柯俊、R.W. 卡恩为主编，各分卷主编为编委的中文版编委会。为保证翻译质量，各卷均由国内在本领域学术造诣较深的教授或研究员主持有关内容的翻译与审核工作。

本丛书的出版与中国科学院郭传杰研究员的帮助和支持是分不开的，他作为长期从事材料科学研究的学者，十分理解出版本丛书的重大意义，购买本

丛书版权的经费问题就是在他的大力协助下解决的，特此对他表示感谢。另外，本丛书中文版的翻译稿酬由各卷主编自筹，或出自有关课题组和单位，我们对他们给予的支持和帮助表示衷心的谢意。

我们还要感谢中国科学院外籍院士、英国皇家学会会员R.W. 卡恩教授，他以对中国人民的诚挚友谊和对我国材料科学发展的深切关怀，为达成版权协议做出了很大努力。

材料是国民经济发展、国力增强的重要基础，它关系着民族复兴的大业。最近几年，我国传统材料的技术改造，以及新型材料的研究正在蓬勃展开。为适应这一形势，国内科技界尽管编著出版了不少材料科学技术方面的丛书、工具书等，有的已具有较高水平，但由于这一领域的广泛性和迅速发展，这些努力还是不能满足科技工作者进一步提高的迫切要求，以及我国生产和研究工作的需要。他山之石，可以攻玉。在我国造诣较深的学者的共同努力下，众煦漂山，集腋成裘，将这套代表当代科技发展水平的大型丛书译成中文。我们相信，本丛书的出版，必将得到我国广大材料科技工作者的热烈欢迎。

为了使本丛书尽快问世，原著插图中的英文说明一律未译，各卷索引仍引用原著的页码，这些页码大致标注在与译文相应的位置上，以备核查。

由于本丛书内容丰富，涉及多门学科，加之受时间所限，故译文中难免存在疏漏及不足之处，请读者指正。

师昌绪

柯　俊

1998年3月于北京

丛书序

材料是多种多样的，如金属、陶瓷、电子材料、塑料和复合材料，它们在制备和使用过程中的许多概念、现象和转变都惊人地相似。诸如相变机理、缺陷行为、平衡热力学、扩散、流动和断裂机理、界面的精细结构与行为、晶体和玻璃的结构以及它们之间的关系、不同类型材料中的电子的迁移与禁锢、原子聚集体的统计力学或磁自旋等的概念，不仅用来说明最早研究过的单个材料的行为，而且也用来说明初看起来毫不相干的其它材料的行为。

正是由于各材料之间相互有机联系而诞生的材料科学，现在已成为一门独立的学科以及各组成学科的聚集体。这本新的丛书就是企图阐明这一新学科的现状，定义它的性质和范围，以及对它的主要组成论题提供一个综合的概述。

材料技术(有时称材料工程)更注重实际。材料技术与材料科学相互补充，主要论及材料的工艺。目前，它已变成一门极复杂的技艺，特别是对新的学科诸如半导体、聚合物和先进陶瓷（事实上对古老的材料）也是如此。于是读者会发现，现代钢铁的冶炼与工艺已远超越古老的经验操作了。

当然，其它的书籍中也会论及这些题目，它们往往来自百科全书、年报、专题文章和期刊的个别评论之中。这些内容主要是供专家（或想成为专家的人）阅读。我们的目的并非是贬低同行们在材料科学与技术方面的这些资料，而是想创立自己的丛书，以便放在手边经常参考或系统阅读；同时我们尽力加快出版，以保证先出的几卷与后出的几卷在时效方面有所衔接。个别的章节是较之百科全书和综述文章讨论得更为详细，而较之专题文章为简略。

本丛书直接面向的广大读者，不仅包括材料科学工作者和工程师，而且也针对活跃在其它学科诸如固体物理、固体化学、冶金学、建筑工程、电气工程和电子学、能源技术、聚合物科学与工程的人们。

本丛书的分类主要基于材料的类型和工艺模式，有些卷着眼于应用(核材料、生物材料)，有些卷则偏重于性能（相变、表征、塑性变形和断裂）。有些题材的不同方面有时会被安排在两卷或多卷中，而有些题材则集中于一专卷内(如有关腐蚀的论述就是编在第7卷的一章中，有关粘结的论述则是编在第12卷的一章中)。编者们特别注意到卷内与卷间的相互引证。作为一个整体，本丛书完成时将刊出一卷累积的索引，以便查阅。

我们非常感谢VCH出版社的编辑和生产人员，他们为收集资料并最后出

书，对这样繁重的任务作出了大量而又高效的贡献。对编辑方的Peter Gregory博士和Deborah Hollis博士、生产方的Hans-Jochen Schmitt经济学工程师表示我们的特别谢意。我们亦感谢VCH出版社的经理们对我们的信任和坚定的支持。

R. W. 卡恩 (Cambridge)
P. 哈森 (Göttingen)
E. J. 克雷默 (Ithaca)

我们的朋友和主编P. 哈森教授，在今年五月份生病，并于10月18日在哥丁根 (Göttingen) 逝世，时年66岁。直到临终的最后一段时间，由于意志的驱使和对科学的热爱，他一直从事与我们合作的事业和参与有关的编辑工作。他的逝世对他的深为他热爱的家庭，他的同事们，他的教会，以及对全世界与他有密切联系的、从事金属物理和物理冶金方面研究的同行们是巨大的损失。

哈森博士为哥丁根大学的金属物理教授逾30年，直到近来退休，他的名字传遍了大西洋两岸。在他的祖国，他智慧的箴言，在公众界和学生间将会留下巨大的影响。他是《金属材料杂志》(Zeitschrift für Metallkunde) 的编辑，曾是哥丁根艺术与科学院 (Göttingen Academy of Arts and Sciences) 主席，Deutsche Gesellschaft für Metallkunde理事会的中心人物，欧洲科学院院士，美国工程院院士。

1986年，他首先倡议而最终导致出版《材料科学与技术》丛书前18卷，他亲自编著的关于相变方面的第5卷《材料的相变》于1991年出版，并获赞誉。我们感谢他对这一伟大事业的贡献，并以成功地完成这一事业作为对他的纪念。

R. W. 卡恩 (Cambridge)
E. J. 克雷默 (Ithaca)
1993年10月

前　　言

核材料是材料科学与工程中比较新而特殊的一门学科。虽然自开创世界以来，天然放射性就已影响到材料，但它只是在第二次世界大战中原子弹的开发以及后来将该技术改为民用后，人们才产生了对核材料，或更确切地说，就是在核技术中使用的并且是在独特环境中工作的材料进行了解的需求。

真正独特的核材料是锕系元素，其中铀和钍存在于自然界中，其它的则是通过中子轰击而产生。具有奇数同位数的锕系元素可以裂变，产生一系列强放射性的裂变产物。在反应堆使用过的大部分常规材料含有锕系元素和它们的裂变产物，锆是一个例外。压水堆（PWR）促进了锆的冶金学发展是显而易见的。这些常规材料在服役期间受到强烈的辐照。裂变产生的快中子轰击固体会使原子离位。当这些中子减慢速度后而被俘获又会产生放射性物种。在聚变反应堆中，堆容器受到快中子和离子化气体的轰击。

研究不同形式的辐照与核材料间的各种反应，一方面促进了作为固体物理的研究，另一方面则促进了作为材料工程的研究。仅仅是在近些年，主要是通过采用先进技术的计算机模型来描述部件性能的开发工作，才使这两个完全不同的学科结合在一起。这些模型只需要输入描述应力产生、蠕变、气泡形成、原子迁移等的基本数据或方程就可以了。

最后，一个务必不能忽视的问题就是如何处理堆内产生的裂变产物和其它放射性物种；这是在近 20 年里对核动力的普及到衰退产生影响而未能处理好的问题。

第 10 卷中有两部分用来描述核材料的认识水平和当代实际事件来龙去脉的相关现象。因此，第 1 章主要讨论金属燃料，但并不排除讨论其它燃料，文中引入了一体化快中子反应堆——一种新的设计原理，用来对待废物处置以及防止核扩散的问题。第 2 章论述弥散型燃料，这是一种为了抑制在高裂变速率运行时燃料肿胀以及改善安全性的想法，将燃料弥散在结构或慢化材料基体中。这种燃料被广泛用于研究堆、小型轻便堆，以及高温气冷堆设计中。

二氧化铀是世界上商用反应堆（以及潜艇反应堆）的主要燃料。数百万计的 UO_2 芯块已在反应堆内被辐照并且运行良好。在第 3 章中描述这种燃料。它的陶瓷相关物，主要是碳化物和氮化物将在第 4 章讨论。

在二次世界大战后，迅速发展的大多数反应堆涉及到气冷石墨慢化系统。直到 70 年代，英国和法国的规划一直是建设这种反应堆，而且许多堆仍在运行。石墨存在某些独特的材料问题，例如：Wigner 潜能，这导致了在 1957 年

Windscale 堆上的一次严重事故。第 5 章论述石墨和其它慢化剂，包括最通用的水。

核燃料的第一级容器是包壳，通常为圆形管。该包壳的性能对反应堆工业的成功至关重要，而事实上这已是反应堆工业的成就之一。这在第 6 章即第Ⅰ部分的最后一章中论述。第Ⅱ部分的第 1 章继续讨论第 6 章的题目，但专门讨论锆合金。反应堆的第二道防线是压力容器，通常为一巨大的焊接钢结构。此外，这种压力容器会出现特殊问题，最显著的就是中子辐照对脆性到延性转变温度的影响。第 8 章描述结构材料。为了圆满结束对非燃料材料的讨论，应该安排包括有关屏蔽和控制材料的章节。但很遗憾，在这领域内的专家如此之少，这一章的内容不得不去掉，如果将来要再版第 10 卷（A，B），将尽力确保它们包括有这样的章节。

为了对前几章提供一个基础材料，第 9 章从固体物理学家的观点描述有关固体——主要是金属的辐照效应的认识现状。顺便提一下，应该注意的是这个认识在电子和离子注入领域中具有重要的应用，这些分别在该丛书的第 4 卷和第 15 卷中论述。

第 10 章讨论目前关于聚变堆第一壁和再生区材料问题的一些设想。聚变反应堆研究与开发已持续了 30 多年，但要达到商业应用，还得 10 年左右。然而，材料问题已明确并且解决它们的办法主要凭借在其它章节中描述的裂变堆知识和经验。

第Ⅱ部分的第 11 章主要集中在工程上并且是用来告诉读者，工程师如何应用在其它章节中描述的知识。书中选编了增殖反应堆技术是因为它的实践者们有时间和远见去发展和采用先进技术的设计编程和方法。

核废物有效处置的重要性早已被论述。第 12 章描述安全处理核废物，尤其是从商业堆芯产生的废物目前的工艺水平。

显然，核材料不是一门孤立的学科。它的所有题目与其它卷中描述的论题相关：例如，使用加工陶瓷燃料的技术参考了在第 17 卷中的关于陶瓷加工的理论知识，离子注入（辐照损伤的一种形式）在第 15 卷中已有详细的阐述，而对了解辐照损伤起决定性的点缺陷行为则在第 1 卷中作了相关的论述。鼓励读者去查阅上述章节。

B. R. T. 弗罗斯特
Argonne，1994 年 1 月

目　　录

历史概述

(赵文金 译 周邦新 校)

核动力已享有时代盛名。继二次世界大战结束后的20年里,核动力迅猛发展而且被认为是无限的廉价电力源泉。国际上用许多不同类型的反应堆,包括采用不同的燃料、慢化剂、冷却剂和中子谱的各种反应堆所做的实验。英国和法国追求石墨慢化气冷堆作为快速而廉价生产钚和电的途径。在英国,Magnox 和先进气冷堆(AGR)系统仍然为国家提供全部核电。法国在70年代下决心放弃了气冷而转为压水反应堆(PWR)型,现在,法国总电量的75%都是由 PWR 提供。英国直到1985年明显发现 AGR 系统具有缺陷时才采取了措施。在这些发展过程中,燃料类型从金属变到氧化物。Magnox 和法国气冷堆用金属燃料,但是为了达到高燃耗,AGR 以及美国类似的 AGR 选用二氧化铀,尽管燃料的富集要花费代价。

在美国,生产堆是采用水冷以及由石墨或重水慢化。美国不同于前苏联和加拿大,决定不用这种堆生产电。以 Admiral Rickover 领导的潜艇反应堆规划大大地推动了美国动力堆的设计,它选择压水系统;起初它用金属燃料但不久就换成了氧化物燃料。在 Shippingport 建造了这种 PWR 的民用型,并且形成了除通用电气公司外的所有美国反应堆公司都愿意选择作为发展商业堆型的概念,这已在全球范围内获得了巨大成功。

通用电气公司开发的沸水堆或 BWR,在该堆中保持较低的压力以使一回路冷却剂沸腾。虽然该系统也享有成功之誉,但不如 PWR 广泛。1965年建立了一个模式堆,选择了 UO_2 燃料,包壳用锆合金以及冷却剂为轻水。

美国潜艇反应堆计划的另一个任务是开发弥散燃料。高中子注量率试验堆的需要而导致了板型燃料的发展,燃料板是由 UAl_3 或 UO_2 颗粒弥散在铝或钢基体中组成。这种燃料仍然是全世界研究和试验堆的“挑大梁者”(workhorse)。

在50年代后期,Peter Fortescue 和其他研究者提出了将燃料颗粒弥散在石墨基体中并且用氦气冷却的设计思想。这就是从此称为的高温气冷堆(HTGR)。General Atomics (GA)承担商用 HTGR 的开发,继之以欧洲国际性协议在英国的 Winfrith 建造了 Dragon 试验堆;GA 在 Peach Bottom 建造了一个小型动力堆,再加上在 Colorado 的 Fort St Vrain 的工厂装置。德国和日本实施了他们自己的 HTGR 计划;在日本,对高温加热处理过的气体以用于炼钢和其它非动力过程中有着浓厚兴趣。虽然对 HTGR 工作仍在进行,但步伐却大大放慢了。

虽然慢化系统允许使用低富集度燃料而且显然是十分安全,但快中子谱(未被慢化)堆提供了一个更诱人的前景。从 ^{238}U 增殖钚的能力,在某种意义上可产生比反应堆消耗燃料还多的新燃料。这将大大地扩大了世界的核燃料资源并且避免了对富集铀加工厂的需求。在二次世界大战后不久便开始了增殖反应堆的研究工作,并且在 Idaho 的 Argonne 国立实验室于1951年建成了试验增殖堆Ⅰ或 EBR-Ⅰ,用液态钠冷却和装有高度富集的金

属铀燃料。它发出了电，这是世界上第一座这样做的反应堆。世界上关于快中子增殖反应堆的发展仍在继续而且许多已被建成，最著名的是法国的超凤凰(superphénix)堆，发电量为1100MWe。世界上大多数快堆用二氧化铀钚[$(U,Pu)O_2$]作为燃料，用UO_2作再生区材料来增殖钚，并且用液态钠作为冷却剂。在英国和美国的试验已证明这种堆很安全：冷却泵被关闭后，钠的自然循环能排除堆芯的热。在第1章所讨论的新的研究情况已导致美国快堆计划的新动向(也可以说是相当老的)，其目的在于考虑安全性以及防护措施而不只是增殖。这样，液态金属快中子增殖堆或LMFBR这种名称在美国不再流行；它已被更简化的液态金属反应堆或LMR代替，在本卷中美国作者普遍应用了这一名称。

80年代几乎决定了反应堆进一步发展的命运，起初是因为在工业界显然忽略了安全处理废物的问题，而后来又因为1979年在Three Mile Island(三哩岛)以及1986年在Chernobyle(切尔诺贝利)发生的两起反应堆事故。这些事故已被彻底地分析并且从中得到的经验已被用于改善反应堆的运行。目前，在90年代，另一个因素开始起作用：由燃烧矿物燃料排出的废物而引起了全球正在变暖，这可能会导致从燃煤和燃油发电站转向核电站。通过这样一个变化，酸雨现象也能得到改善。核工业的设计已标准化，废物的安全处理已取得了进展，并且正在更彻底地培训它的操作人员。

也许对改进反应堆材料性能方面的成功未给予充分赞扬。PWRs的燃料元件达到了在10年前梦想不到的燃耗水平，而且具有非常低的损坏率。压力壳的完整性已被充分地研究：这是英国决定购买PWR系统的关键所在，并且是材料专业的精英们得出的结论。

不安的是由于工作人员进入退休期，以及该领域还未出现灿烂前景，因此只有少数人选择这个工作，使得核材料领域的人才和知识受到影响。在这种情况下采用新的办法，利用大量文献资料汇集成丰富的知识并易于查找就显得尤其重要。我希望本卷将对这方面的需求作出贡献，并且在这挑战性的领域中激励起更大的兴趣。

作为该卷补充和完善的参考文献还有：

Glasstone, S., Sesonske, A. (1981), Nuclear Reactor Engineering. New York: Van Nostrand.

Roberts, J. T. A. (1981), Structural Materials in Nuclear Power Systems. New York: Plemum Press.

Simnad, M. (1971), Fuel Element Experience in Nuclear power Reactor. New York: Gordon and Breach.

Olander, D. (1976), Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements. Oak Ridge: US Atomic Energy Commission report TID-26711.

Frost, B. (1982), Nuclear Fuel Elements. Oxford: Pergamon.

Thompson, M. W. (1969), Defects and Radiation Damage. Cambridge: Cambridge University Press.

Gittus, J. (1978), Irradiation Effects in Crystalline Solids. London: Applied Science Publishers.

B. R. T. 弗罗斯特

7 核应用中的锆合金

Clément Lemaignan

CEA/Centre d'Etudes Nucleaires de Grenoble/DTP/SECC, Grenoble, France

Arthur T. Motta

Nuclear Engineering Department,

The Pennsylvania State University,

University Park, PA, U. S. A.

(赵文金 译 周邦新 校)

目 录

符号与缩语表

a, c	分别为 $10\bar{1}0$ 和 0001 方向
a_0, c_0	点阵常数
A	常数
$\langle \boldsymbol{a} \rangle, \langle \boldsymbol{c} \rangle$	平行和垂直于 Zr 基面的单胞矢量
d	氧化层厚度
D	扩散系数
$D_{/\!/}, D_{\perp}$	平行和垂直于 c 轴的扩散系数
E	能量
E_d	位移能
E_s	最稳定的间隙位置
F_x	x 方向基平面的溶解分数
h^{D_t}	扩散焓
K_{IC}	断裂韧性
K_{ISCC}	SCC 应力强度因子
m, n	指数
Q	激活能
$\mathscr{Q}$	减厚与减径之比
R	气体常数
t	时间
ϵ	应变
$\dot{\epsilon}$	应变率
$\dot{\epsilon}_x$	x 方向的应变率
$\nu(E)$	级联中位移原子的数目
σ	应力
Φ	中子通量
AECL	加拿大原子能有限公司
ASTM	美国材料试验学会
b. c. c.	体心立方
b. c. t.	体心四方
BU	燃耗
BWR	沸水堆

CANDU	加拿大重水铀反应堆
CAP	累积退火参数($\sum A$)
CRNL	Chalk River 国家实验室
DAD	扩散各向异性差
DHC	延迟氢化物断裂
dpa	每个原子的离位数
f. c. c.	面心立方
h. c. p.	密排六方
HVEM	高压电子显微镜
IAEA	国际原子能机构
IGSCC	碘致沿晶应力腐蚀开裂
I-SCC	碘应力腐蚀开裂
LHGR	线功率
LWR	轻水堆
MIBK	甲基异丁基酮(处理)
PCI	燃料芯体-包壳相互作用
PKA	初级碰撞原子
ppm	百万分之几($\times 10^{-6}$)
PWR	压水堆
RBMK	俄罗斯石墨慢化沸水堆
RX	完全再结晶
R&D	研究与开发
SCC	应力腐蚀开裂
SEM	扫描电子显微镜
SIPA	应力致择优吸收
STEM	扫描透射电子显微镜
SOCAP	二阶累积退火参数
SR	去应力
TBS	待定
TEM	透射电子显微镜
Trex	减径挤压
UTS	极限抗拉强度
VVER	Voda-Voda 能量反应堆,俄罗斯型 PWR
YS	屈服强度

·p.4·[1)]

7.1 历　　史

7.1.1 高温水反应堆

在观察到^{235}U的裂变不久，L. Szilard 和 F. Joliot-Curie 认识到用链式反应现象作为能源的可能性。起初，设计的试验反应堆对热效率没有约束，其目的是了解中子物理和研究材料在辐照下的行为。在建造的低温、池式反应堆中所用的结构材料是处于比较缓和的环境。堆芯结构部件使用了铝和铍合金，因为它们具有低的热中子吸收截面，在低于100℃水中的腐蚀速率也满足要求。

一旦要设计潜艇推进和发电的核动力反应堆，对热效率的要求就带强制性了，这就不得不寻找能经受住通常是高温水冷却的材料。由于锆(Zr)的热中子吸收截面非常低，是一种很有潜力的候选材料，但其延性和腐蚀性能差。因此，第一代压水堆是用不锈钢制作燃料包壳和其它结构部件(导向管和定位格架)。

中子效率的改善对工业型锆基合金的发展是一种驱动力。在二次世界大战末，核潜艇规划在这方面进行了大量的工作。通过美国海军系统地试验以及研究和开发(R&D)，从而导致了效率高的铪(Hf)分离处理和工业规模铸锭生产流程的发展。在对一系列二元和四元合金的试验期间，Zr-2.5%Sn(Zircaloy-1)的熔化时带进了不锈钢，没想到这一偶然的污染竟引出了一个具有良好腐蚀性能的合金。围绕该合金进行成分变化而得到 Zr-2 合金。为减少吸氢而设计了受欢迎的无 Ni Zr-4 合金，不久就放弃了含 Sn 很低的 Zr-3 合金。类似于成分变化的思路，为了改善腐蚀性能和强度，前苏联用 Zr-Nb 二元系发展了另一系列的合金，后来加拿大也用这种合金。Zr-Nb 系合金有可能得到细晶的两相组织，这就导致了较高的强度。

锆冶金学的问题已有著书(Lustman 和 Kerze，1955)及评论文章(Douglass，1971；Cheadle，1975)。在本丛书第8卷第8章中可以找到IV—A族(Ti，Hf 和 Zr)冶金学方面的详细内容。本文的目的是从核应用的角度评述锆的使用以及介绍在该领域中最近的一些发展。

7.1.2 目前的使用

在当今的核动力反应堆中，锆合金被普遍用作结构部件和燃料包壳。对于轻水堆(LWR)、压水堆(PWR)普遍选用 Zr-4 合金，而沸水堆(BWR)用 Zr-2 合金。重水慢化天然铀 CANDU 堆(Canadian deuterium uranium)以及俄罗斯 RBMK 反应堆则使用 Zr-Nb 合金。

·p.5·

在燃料组件和燃料棒束中，其包壳是用 Zr-2 或 Zr-4 合金制成的。那些部件的内表面在温度约400℃下与裂变产物接触。而外表面在冷却剂的温度下与轻水或重水接触(280—350℃)。通过包壳的典型热通量是在30—50W·cm^{-2}的范围。管束有不同的几何形状，这取决于反应堆设计(图7-1)。PWR 的燃料棒包壳有4—5m长，直径9—12mm，壁厚0.6—0.8mm。BWR 燃料棒通常要长些。在CANDU中，燃料束要短些(0.5m)，可以不

1) 为原著页码，下同。——译者注

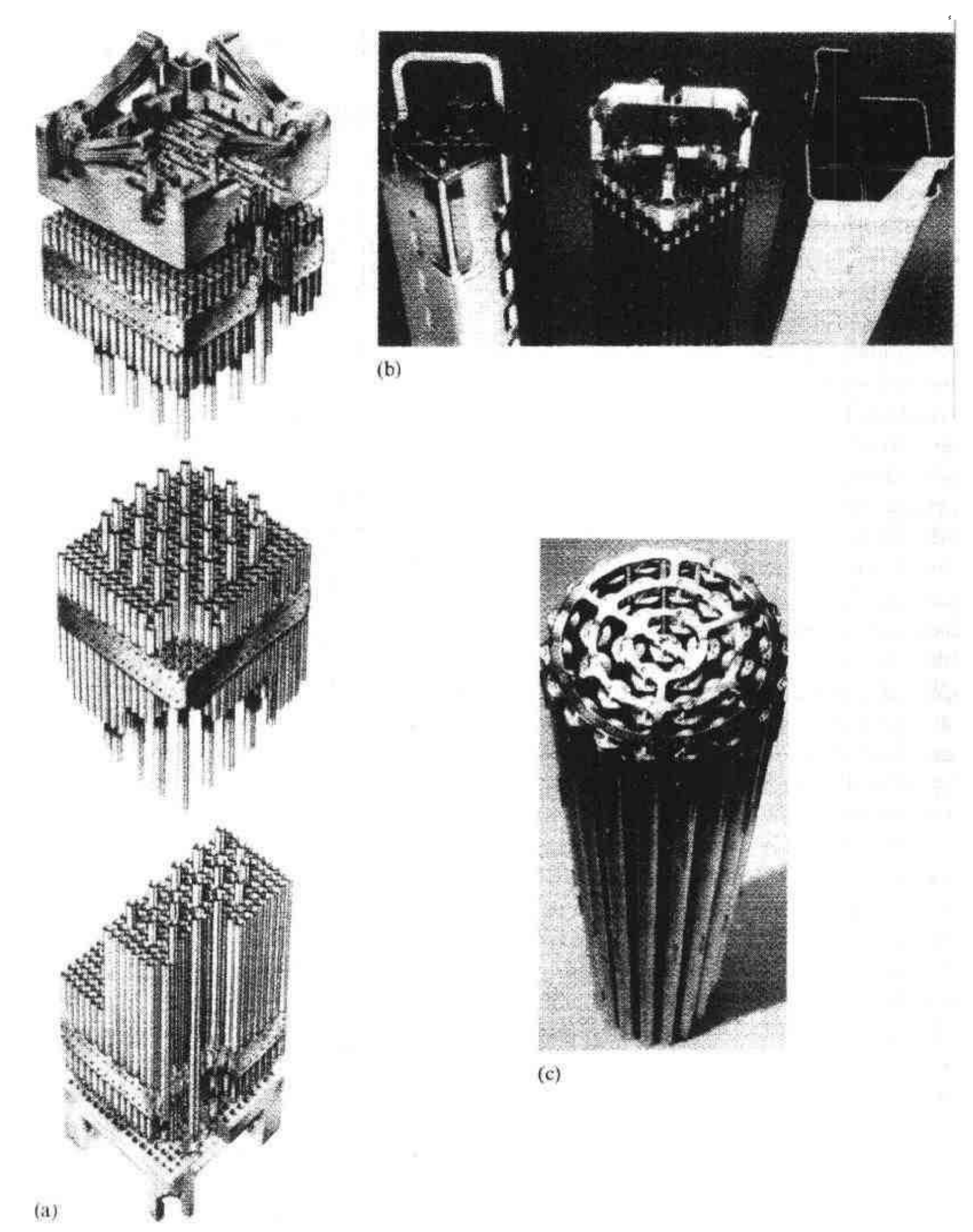


图 7-1 用于不同反应堆的 Zr 合金制成的燃料包壳和其它部件
(a)PWR 燃料组件(Courtesy FRAGEMA);(b)BWR 燃料组件和
通道(Courtesy GEc);(c)CANDU 燃料组件和周围的压力管

停堆换料。包壳很薄,只有 0.4mm,这种设计是为了在辐照早期能使包壳发生倒塌与 UO_2 芯块接触。俄罗斯 VVER 燃料棒的几何尺寸与 PWR 的相似,但包壳用的是 Zr-1%Nb 合金。

燃料组件的结构部件是导向管和定位格架，这两者构成了组件的骨架。它们必须经受住在正常或事故状态下运行时的机械应力以及高温水的氧化。在BWR中的每个组件由一个Zr-2合金管道盒包围住，以避免两相冷却剂的交叉流动的不稳定性。那些部件的几何稳定性是堆芯设计的关键问题，因为它影响燃料装载量、堆芯冷却效率和中子物理行为。

至于CANDU和RBMK，冷却剂是与慢化剂分开的，而且冷却剂是在通常用Zr-Nb合金制成的压力管中的燃料束周围流动。那些大的部件(10m×20cm×5mm)被当作反应堆的结构部分，设计寿命是10年。因此，它们在与冷却剂接触的内表面受到高剂量的辐照($3\times10^{26}nm^{-2}$)。那些大部件的力学稳定性影响反应堆的总体几何形状。

7.2 制造与产品

7.2.1 加工

在自然界中通常发现的锆是与它在门捷列夫周期表中同族元素铪结合在一起。大多数的普通Zr矿含1.5%—2.5%Hf。由于Hf的热中子俘获截面很大，所以在核应用时需要把它从Zr矿中分离出来。

最常用的矿是锆石($ZrSiO_4$)，全世界每年有一百万公吨的产量。锆石的大多数都以它的原始形态来使用，或者以氧化锆(ZrO_2)的形式作为铸造用的型砂、研磨材料或高温陶瓷来使用。仅5%的锆石被加工成Zr金属和合金。

由于锆与氧的反应性，锆合金工业部件的加工相当复杂。图7-2中给出了一般的加工流程：矿石加工、锆/铪分离、还原成金属、合金熔炼、热冷变形加工。

第一步是将锆石转换成$ZrCl_4$，不过碳-氯化作用过程要在流态化床炉中1200℃下完成。反应流程如下：

$$ZrO_2(+SiO_2+HfO_2)+2C+2Cl_2\rightarrow$$
$$\rightarrow ZrCl_4(+SiCl_4+HfCl_4)+2CO$$

在这一步之后，采用下列两个处理之一分离Zr和Hf：

(i)湿法化学：与硫氰酸胺(SCN NH_4)反应后，得到硫氰酸盐氧化铪锆(Zr/Hf)O$(SCN)_2$溶液。用甲基异丁基酮(MIBK，处理名)进行液-液萃取。经另外的几个步骤：氯氢化反应，硫酸盐化作用，用NH_3中和以及锻烧后，得到无Hf的ZrO_2。$ZrCl_4$是第二次碳氯化处理的最终结果(Stephen，1984)。

· p. 7 ·

(ii)直接分离过程：这是在350℃将KCl—$AlCl_3$作为溶剂的混合物中萃取蒸馏。Hf被浓缩在由锅炉产生位于蒸馏塔下部的蒸汽相中，而Zr被收集在液相中(Moulin等，1984b)。

无论采用哪种工序，Zr金属都是在大约850℃的无氧环境中，将$ZrCl_4$通过熔融镁还原而得到。再经过1000℃下蒸馏，从“海绵锆块”中除去残留的Mg和$MgCl_4$。机械破碎后按大小分类，得到为制备合金锭的基本产品。

高纯度Zr可以用Van Arkel过程来获得，该过程包含有Zr与碘在中温下反应产生ZrI_4，该气相在传输中，碘化物在电加热至高温的灯丝上分解，在这样一个封闭式回路传、

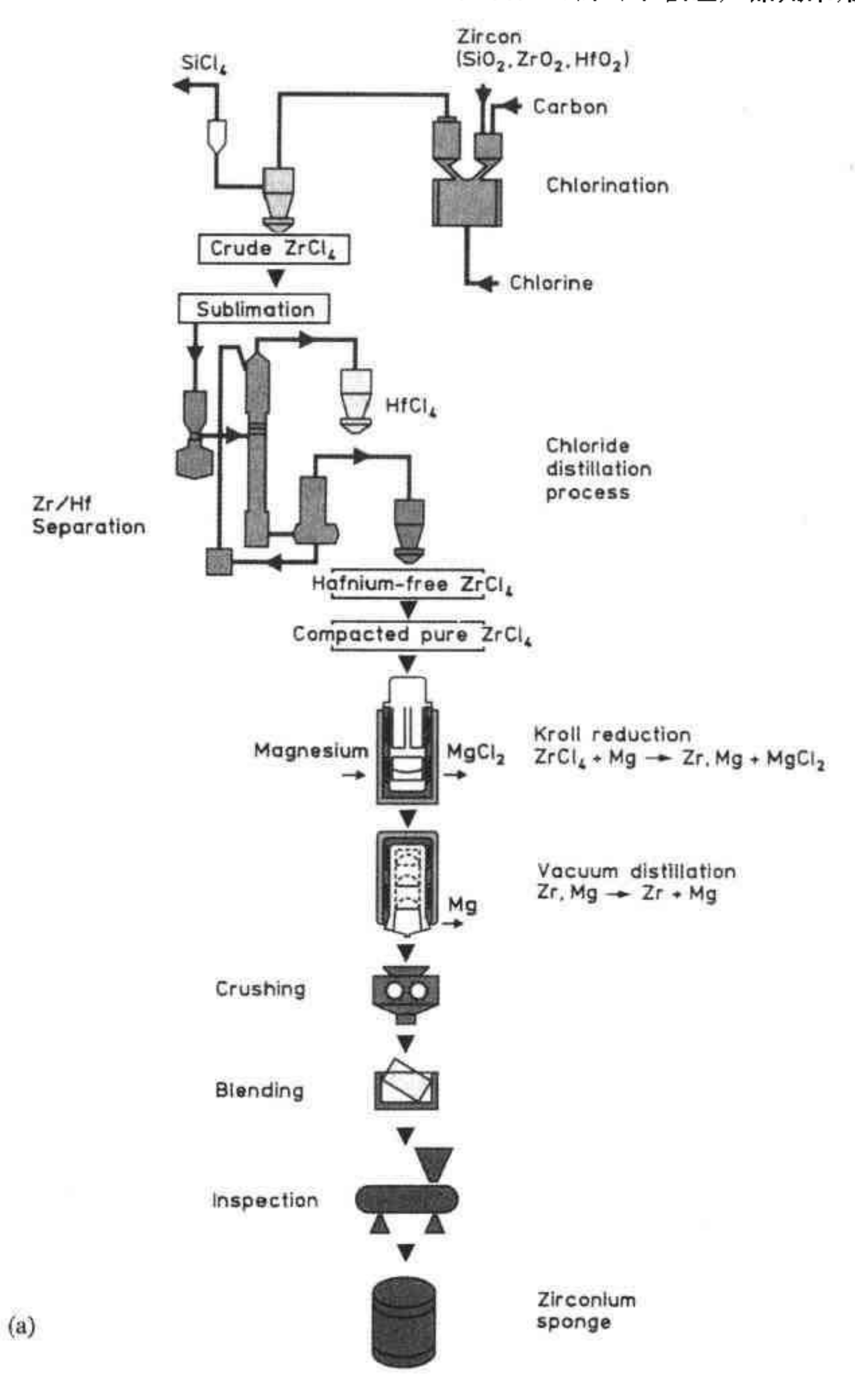
输过程中，所释放的碘为低温反应所用。反应流程如下：

$$Zr + 2I_2 \rightarrow ZrI_4(g) \cdots ZrI_4 \rightarrow Zr + 2I_2(g)$$

250 — 300℃　　　　　1300 — 1400℃

含有合金元素 O(以 ZrO_2 形式)，Sn，Fe，Cr，Ni 和 Nb 等所希望成分的海绵锆被压制成块坯，用自耗电极真空炉，通常经三次熔化而得到工业合金。真空熔炼减少气体含量并且提高合金锭的均匀性。典型的锭子直径为 50—80cm，质量为 3 到 8 公吨。

工业上使用的 Zr 合金为管或板型材。机械加工的第一步是在接近 1050℃的 β 相区进行锻造或热轧。用热挤压或 Trex(减径挤压)以得到管坯，而对于板型产品则采用热轧。锆



(a)

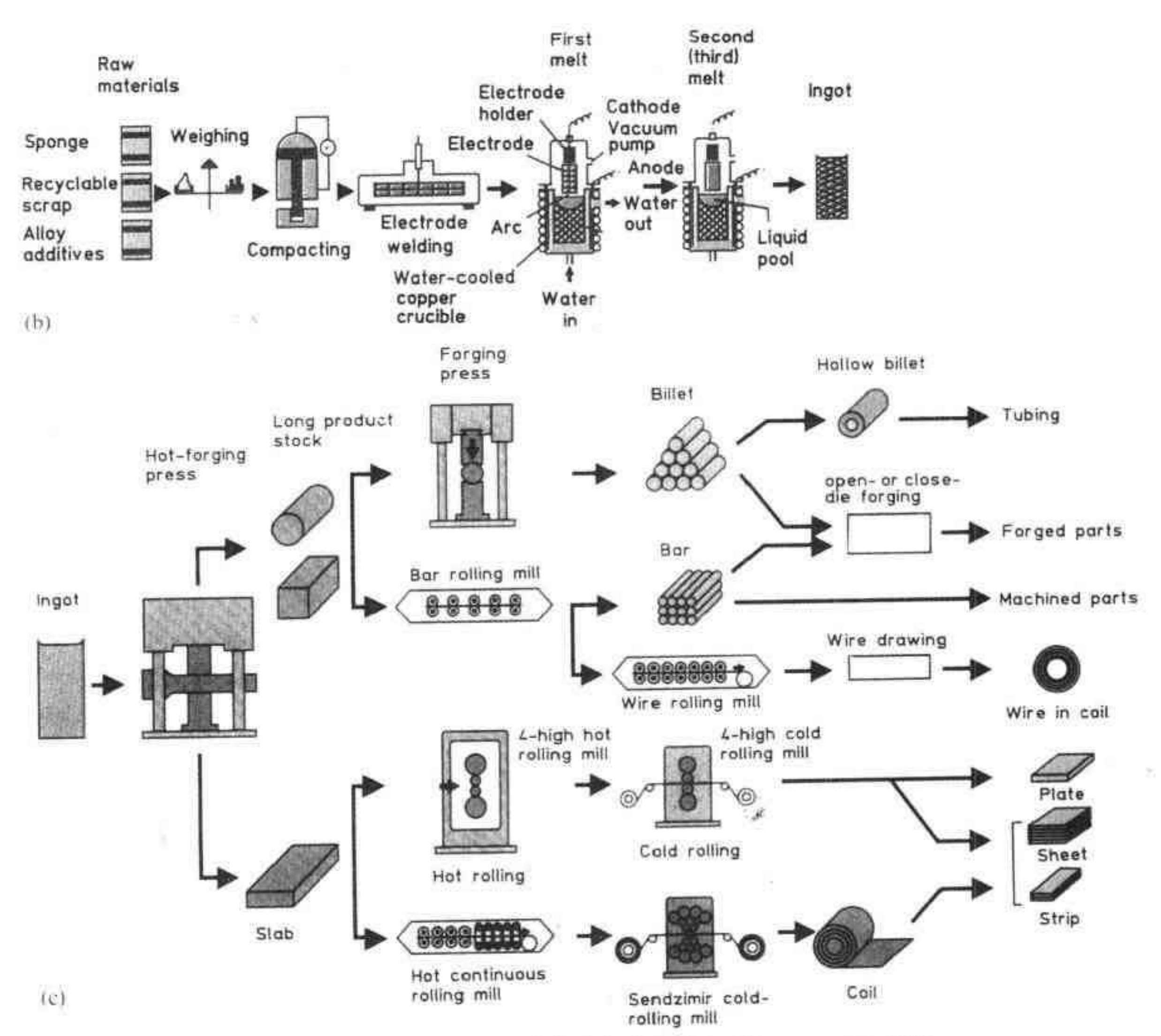


图 7-2　Zr 合金部件的加工与制造全过程的示意(Courtesy CEZUS)：
(a)从锆石到海绵锆，(b)从海绵锆到合金锭，(c)从铸锭到最终产品

合金(Zircaloys)这时要实行β淬火以提高最终产品的抗腐蚀性能。只要不在800℃以上进一步加工(Schemel，1977)，该处理可控制第二相粒子的分布。通过按标准或皮尔格式轧管机冷轧使尺寸进一步减小。在各道次冷轧后都要进行低温再结晶处理。

7.2.2　显微组织

纯锆在室温下为密排六方晶体的金属，c/a 比为 1.593(与理想值 1.633 相比，即在 c 方向上稍有收缩)。晶格常数 $a_0=0.323$nm，$c_0=0.515$nm(Douglass，1971)。Lloyol(1963)测定了单晶体锆的膨胀系数。在 a 和 c 方向热膨胀系数的差别(见表 7-1)意味着在高温下 c/a 比趋向于理想值，即趋向于更多的各向同性行为。

在 865℃，Zr 经历从低温 h.c.p. α 相到体心立方 β 相的同素异形转变。冷却时转变成马氏体或者贝氏体结构，这取决于冷却速度。根据 Burgers(1934)提出的概念，在原先 β 晶粒中生成 α 板条组织时具有强的取向关系：

$$(0001)_\alpha // \{110\}_\beta \text{ 和 } \langle 11\bar{2}0\rangle_\alpha // \langle 111\rangle_\beta$$

· p. 8 ·

纯锆在1860℃时发生熔化，因此可以把它归为弱的难熔金属。表7-1中给出了Zr和Zr合金的主要性能。应该注意到Zr被选作核材料的主要原因是它具有低的热中子吸收截面，它比铁的热中子吸收截面小30倍左右，因此能在热中子反应堆中得到更好的中子效率。

· p. 9 ·

表7-1 Zr的主要物理性能

	单 位	平均值	[11$\bar{2}$0]方向	[0001]方向
密度	$kg \cdot m^{-3}$	6500		
热膨胀	K^{-1}	6.70×10^{-6}	5.20×10^{-6}	1.04×10^{-5}
杨氏模量	GPa		99	125
晶格常数	nm		$a_0=0.323$	$c_0=0.515$
热导率	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	22		
比热	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	276		
热中子俘获截面	barn	0.185		

此外，也应该注意到它有较强的各向异性行为。对于弹性性能，在任何热处理后由于晶粒与晶粒间热应变不一致，沿六方点阵主要方向的热膨胀和杨氏模量的差别会导致内应力的发展。在500℃退火后，⟨*c*⟩平面上的拉应力可达85MPa，这取决于原始织构(MacEwen等，1983)。同样，在塑性应变后，弹性回复与取向有关，并且导致沿⟨*c*⟩平面压缩，其压应力约200MPa(Holt和Causey，1987)。对于工业材料，弹性和热膨胀系数必须从它的织构来计算。织构可用极图(Rosenbaum和Lewis，1977)或者最好用全位向分布函数(Sayers，1987)来描述。

· p. 10 ·

各种合金元素在α和β相的相对溶解度是选择元素以及热处理制度的基础之一。

7.2.2.1 合金与合金元素

迄今核应用所用的锆合金为数不多，除纯Zr外，在ASTM标准中列出的仅有四种合金(ASTM，1990)。表7-2给出了这些合金的成分范围。表中前三种合金被用作包壳和结构材料，如PWRs和BWRs中的导向管、BWRs中的管道盒以及CANDU反应堆中的结构材料。而后一种即R_{60904}是CANDU反应堆专门使用的压力管材料。

在ASTM B811-90中列出的包壳材料仅仅是锆-2和锆-4合金。虽然在核动力的发展史上开发了其它合金，但只有Zr 1%Nb合金用作俄罗斯PWR's(VVER)(Tricot，1990)中的包壳材料。除了像CANDU压力管的夹紧盘簧用Zr-Nb-Cu合金这种特殊应用外，其它的合金目前已不再使用。

锆合金用于核燃料组件和结构部件时，需要有好的性能，主要是腐蚀性能。这使冶金学家和燃料设计者在研究与开发(R&D)方面做出了积极的努力。为了改善Zr合金的性

能，在目前的 ASTM 合金技术条件中列出了优化成分和热机械加工，以及使显微组织最佳化。

· p. 11 ·

表 7-2　标准 Zr 合金的成分范围

ASTMRef 通用名	R_{60802} Zr-2	R_{60804} Zr-4	R_{60901} Zr-Nb	R_{60904} Zr-Nb
合金元素(mass%)				
Sn	1.2—1.7	1.2—1.7	—	—
Fe	0.07—0.2	0.18—0.24	—	—
Cr	0.05—0.15	0.07—0.13	—	—
Ni	0.03—0.08	—	—	—
Nb	—	—	2.4—2.8	2.5—2.8
O	控制在 1000—1400ppm		0.09—0.13	TBS
杂质元素(max. ppm)				
Al	75	75	75	75
B	0.5	0.5	0.5	0.5
Cd	0.5	0.5	0.5	0.5
C	270	270	270	150
Cr	—	—	200	100
Co	20	20	20	20
Cu	50	50	50	50
Hf	100	100	100	50
H	25	25	25	25
Fe	—	—	1500	650
Mg	20	20	20	20
Mn	50	50	50	50
Mo	50	50	50	50
Ni	—	70	70	35
N	80	80	80	65
Pb	—	—	—	50
Si	120	120	120	120
Sn	—	—	50	100
Ta	—	—	—	100
Ti	50	50	50	50
U	3.5	3.5	3.5	3.5
V	—	—	—	50
W	100	100	100	100

实际上，虽然安全问题限制了新合金的引入，因为需要积累大量的数据以证实一旦反应堆发生事故时燃料元件的安全性，但迄今所用合金的技术条件对于在规定的成分范围内优化性能是足够宽的。此外，由于 Zr 的 α-β 相转变以及合金元素在不同相中的溶解度不同，可以较大地改变其显微组织，现在依次研究一下主要的合金元素：

氧被看作是一个合金元素而不是杂质。在熔化前配制合金的压制块坯中加有少许的 ZrO_2 粉末。通常氧含量是在 800—1600ppm[1]范围内，其目的是通过固溶强化提高屈服强度。加入 1000ppm 的氧可以使室温屈服强度提高 150MPa(Armand 等，1965)。氧是一个 α 相稳定剂，它以形成间隙固溶体的形式使相图中的 α 相区扩大。

Zr-O 相图如图 7-3 所示：高浓度的氧可以使 α 相稳定到液相温度；在模拟反应堆事故时被高温氧化后，发现在 β 淬火组织和氧化锆间有一层被氧稳定的 α-Zr。

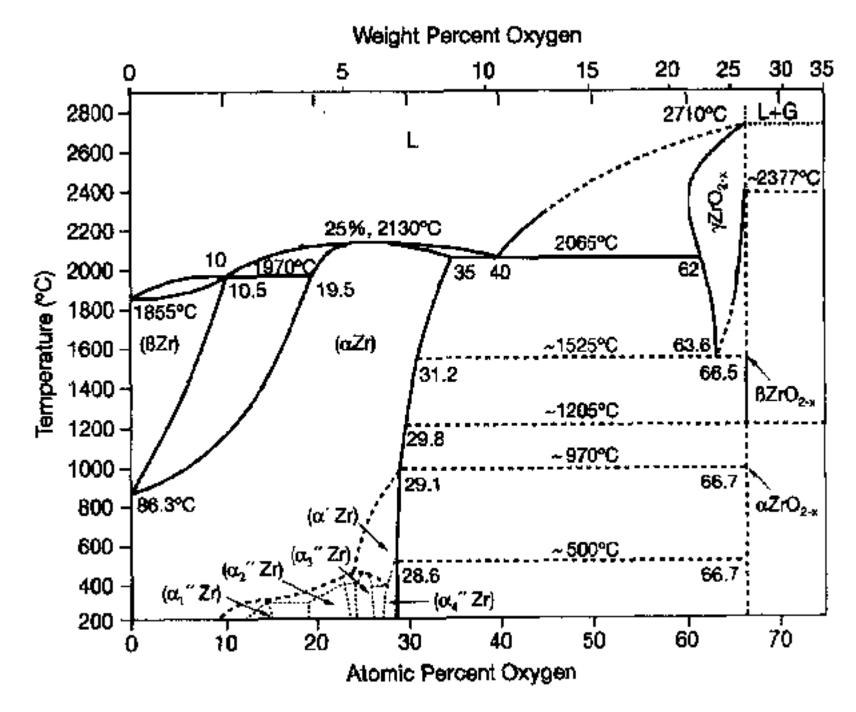


图 7-3　Zr-O 相图(Abriata 等，1986)

锡也是一个 α 相稳定剂，它在 α 和 β 相中构成置换式固溶体。虽然在文献(Bangaru，1985)中报道了锡基沉淀相，但认为它们似乎是在制备 TEM 试样时人为造成的(Charquet 和 Alheritière，1985)。在含 1.2%—1.8%的浓度时，用以增加抗腐蚀性能，尤其是缓解氮使腐蚀性能变坏的有害影响。由于更好地控制了加工参数，从而使氮含量得到了控制，所以在目前的合金中锡的含量偏低。然而，锡对力学性能也有影响，它可以提高拉伸屈服强度，因此，不宜过多地减少它的含量。

• p. 12 •

铁、铬和镍被看作"β 共析体"，因为在它们的相图中这些元素都有 β 相共析分解(图 7-4 和 7-6)。正如在 7.1.1 节所叙述的，早期的 Zr-Sn 合金在由于熔入了一些不锈钢这一偶然污染后显示出抗腐蚀性能的提高，因而才加入了这些元素发展了锆-2 和锆-4 合金。

• p. 13 •

1) $1ppm=1\times10^{-6}$，下同。——译者注

在通常采用的浓度下，这些元素在β相可以完全溶解，其溶解温度在835－845℃范围，即α+β相的上限区(Miquet 等，1982)。在α相中它们的溶解度很低：在溶解度最大的温度下，Fe 为 120ppm、Cr 为 200ppm(Charquet 等，1989a)。对于 Zr-Cr 和 Zr-Ni 二元合金，第二相的稳定形式是 Zr_2Ni 或者 $ZrCr_2$。在 Zircaloy 合金(Zr-2，Zr-4)中所观察到的第二相，实际上是这两种相中相应的过渡金属被 Fe 替代了一部分的结果。在 Zr-Fe 二元相图中出现的 $ZrFe_3$ 相没有在 Zircaloy 合金中发现，这也许是因为它的形成太缓慢了(Bhanumurty 等，1991)。

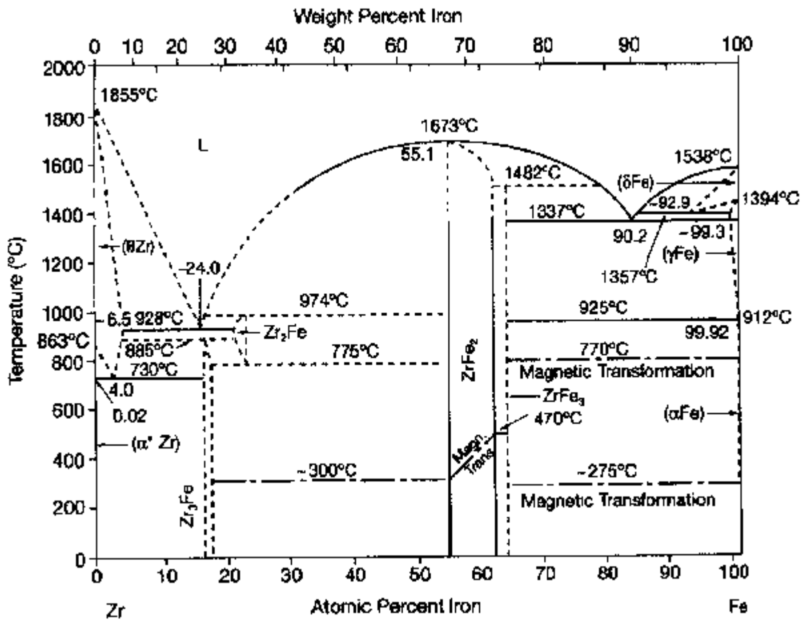


图 7-4　Zr-Fe 相图(Arias 和 Abriata，1988)

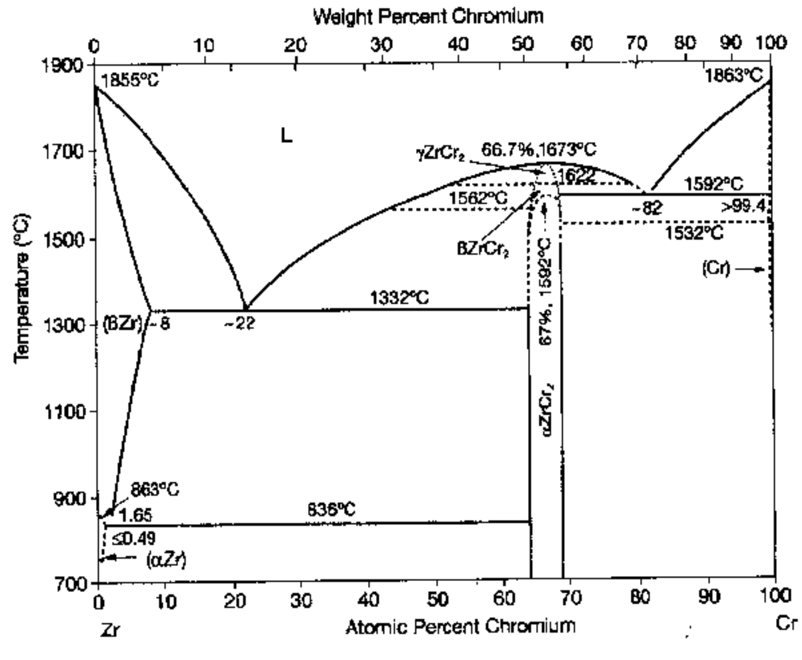


图 7-5　Zr-Cr 相图(Arias 和 Abriata，1986)

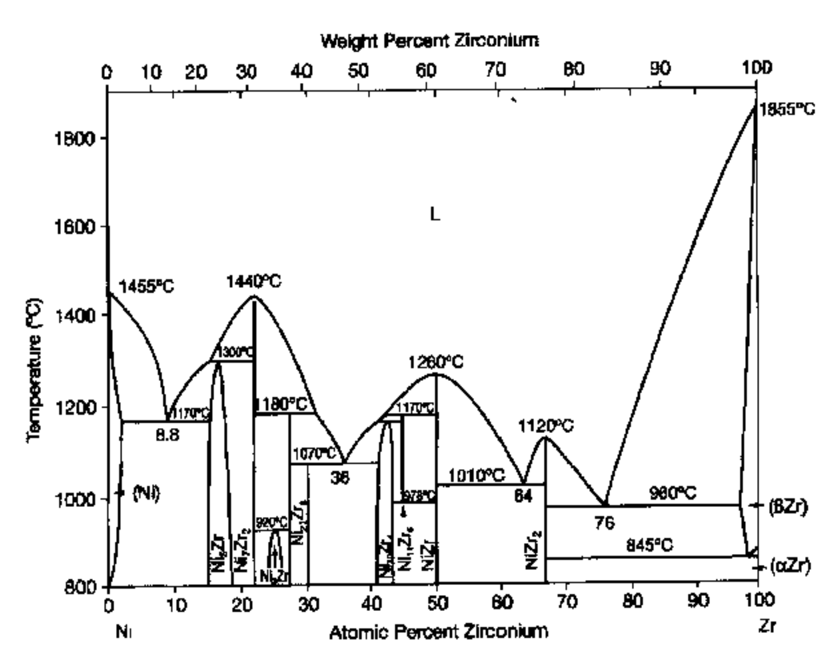


图 7-6　Zr-Ni 相图(Nash 和 Jayanth,1984)

• p. 14 •

因此,Zircaloy 合金中金属间化合物的一般分子式为 Zr_2(Ni,Fe)和 Zr(Cr,Fe)$_2$。锆-4 合金中,其沉淀相的 Fe/Cr 比率与合金的名义成分相同。锆-2 合金中,两类金属间化合物相中都有 Fe 的参与,因而导致了合金名义成分与沉淀相成分间更复杂的关系,使 Zr(Fe,Cr)$_2$ 中 Fe/Cr 比率以及 Zr_2(Fe,Ni)中 Fe/Ni 比率具有宽的范围(Charquet 和 Alheritièr,1985;Yang 等,1986)。

Zr(Fe,Cr)$_2$ 沉淀相的晶体结构是 f. c. c. (C_{15})或 h. c. p. (C_{14}),这取决于它的成分和热处理制度,该相具有如图 7-7 所示的层错特征。这两种结构均属于 Laves 相。其平衡结晶学结构取决于 Fe/Cr 比,比值低于 0.1 和大于 0.9 为立方结构,介于两者之间为六方结构,这是由 Shaltiel 等(1976)得到的实验规律。在通用的合金中,第二相中的任一种都可以

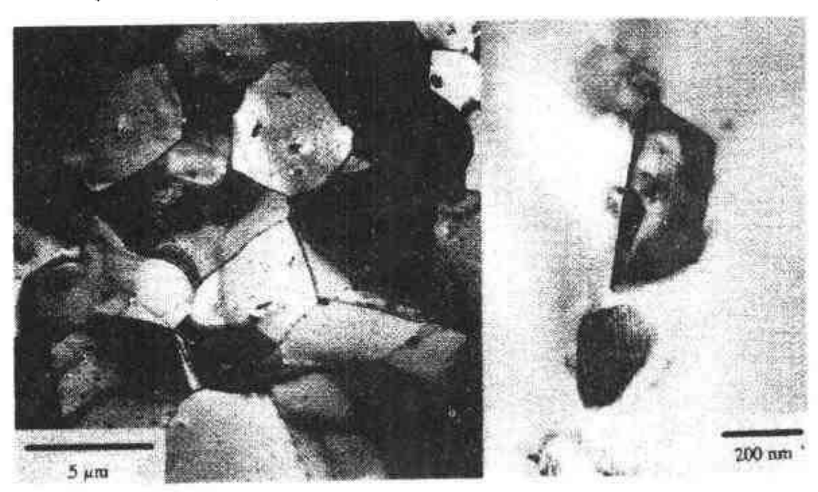


图 7-7　再结晶锆合金中第二相粒子 Zr(Fe,Cr)$_2$ 和 Zr_2(Ni,Fe)的典型分布

随机地发现，甚至在同一样品中也是如此。$Zr_2(Ni,Fe)$沉淀相具有体心四方的C_{16}结构(Al_2Cu型)。

这些沉淀相的大小对合金的性能十分重要，尤其是对腐蚀速率：用在PWRs中的Zircaloy合金，如果他们含有较大的沉淀相则能更好地抗均匀腐蚀，而用在BWRs中的材料具有均匀分布的细小沉淀相可以更好地抵抗局部腐蚀。业已表明在β淬火后沉淀很快(在500℃不到10min)，而且沉淀相的粗化速率控制着他们在最终组织中的大小。因此，需要考虑β淬火后的各种热处理的全过程以估计最终沉淀相的大小分布。为了这个目的，根据再结晶激活能或者腐蚀行为已提出了各种累积退火参数(CAP或$\sum A$)。最近，已证明激活能为$Q/R=18700K$时，粗化动力学是二阶的，使用二阶累积退火参数(SOCAP)能较好地描述最终沉淀相的大小分布(Gros和Wadiev，1989)。

在用于CANDU压力管的Zr-2.5%Nb合金中，α相中的Fe很少，而大量的Fe存在于剩余β相的亚稳固溶体中。

· p. 15 ·

铌(Columbium)是一种β相稳定剂。在高温时，从纯β-Zr到纯Nb之间形成一种完全置换固溶体(图7-8)。在大约620℃和18.5at%Nb时发生偏晶转变。当从β或者α+β上限区水淬时，富Nb的β晶粒通过马氏体相变分解成α′过饱和的h.c.p.相；随后在低于偏晶温度下热处理会导致在α′针状晶粒的孪晶界上析出β′Nb(Williams和Gilbert，1966)。此外，从β相慢冷或淬火后时效处理可以获得亚稳的ω相。在ω相和原先β相间存在简单的取向附生关系(Dawson和Sass，1970)。

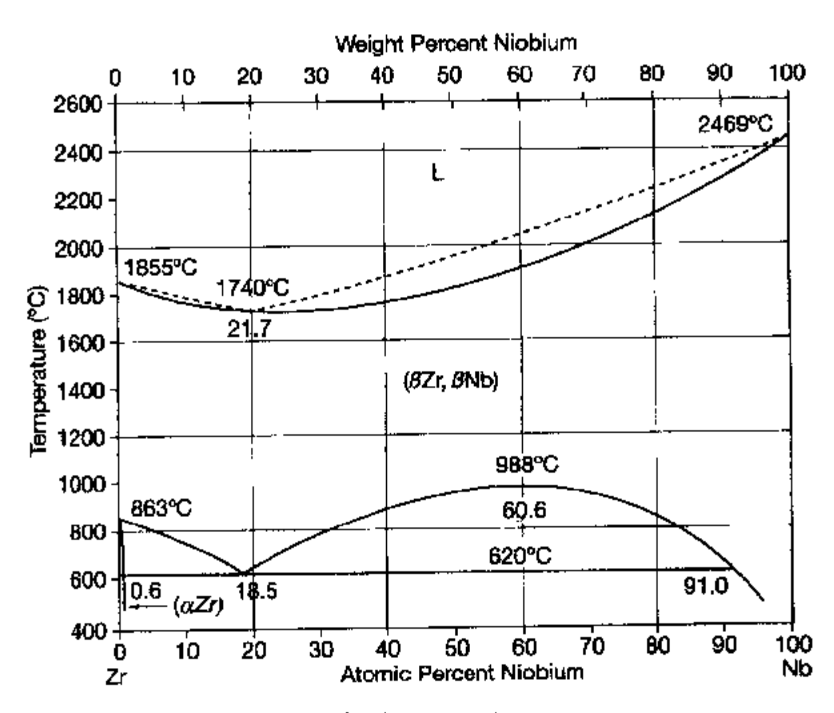


图7-8 Zr-Nb相图(Abriata和Bolcish，1982)

氢不是一个设计的合金元素，但对它的行为必须加以评估。因为在水侧腐蚀期间，Zr基体被氧化使水还原产生的氢，以及对于水化学控制所存在的氢都会在某种程度上被大部分的锆合金吸收。氢原子位于Zr基体h.c.p.晶格的四面体位置，直到溶解度的极限

（在 200℃约 15ppm，而在 400℃约 200ppm）。超过溶解度极限，氢会以平衡态的 f. c. c. δ 相（$ZrH_{1.66}$）析出。图 7-9 是相关的相图。快速冷却会析出亚稳的体心四方 γ 相 ZrH（Weatherly，1981）。

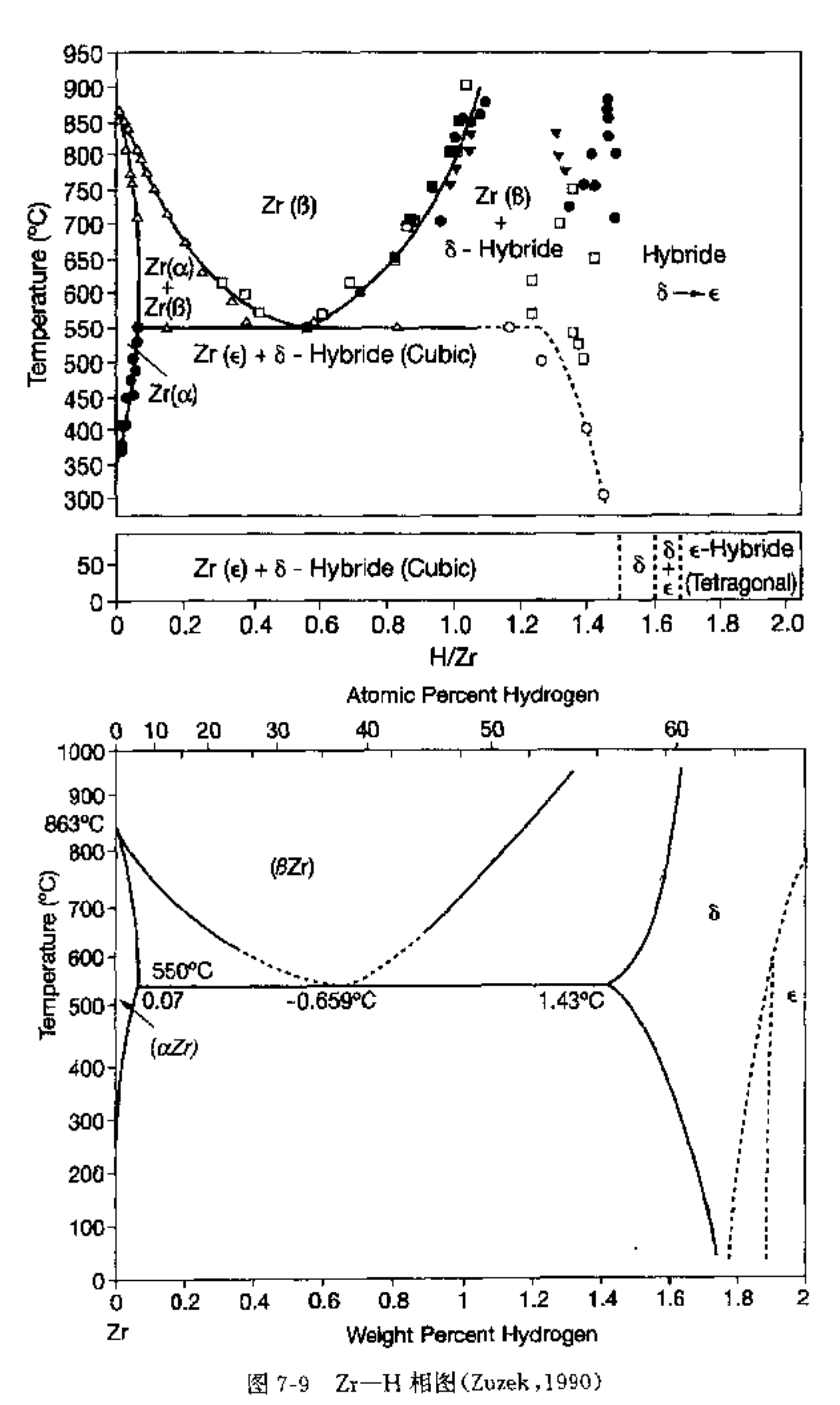


图 7-9　Zr—H 相图（Zuzek，1990）

由于氢化物的析出引起体积膨胀，这种新相通过在低指数结晶学平面上形核有助于减小其应变能。对于纯 Zr，其惯习面是{$10\bar{1}0$}，而 Zircaloy 合金是{$10\bar{1}7$}，氢化物与锆基体的取向附生关系是$(111)_\delta \parallel (0001)_{Zr}$（Braolbook 等，1972）。氢化物簇的进一步宏观生长发生在最大张应力的晶面上，或无应力时发生在基面上（Kearns 和 Woods，1966）。因而，材

料的织构以及应力状态是控制在低温下呈脆性的氢化物析出时形貌的关键参数。

• p. 16 •

其它少数组元也常常以沉淀相形式存在。它们中有碳化物 f. c. c. ZrC，以及各种正化学比的硅化物或磷化物（Zr_3Si，$ZrSi_2$，ZrP，Zr_3P）(Charquet 和 Alheritière，1985)。

• p. 17 •

7.2.2.2 热处理及其显微组织

高温锻造时产生的氧化层无保护性，因此，如果不采取特殊的措施，O，N 和 H 可以扩散到锭块里。

热机械加工时所采取的某些措施是：减少在无保护气氛中的高温停留时间，中途去氧化皮以及对氧化后的锻件进行酸洗。

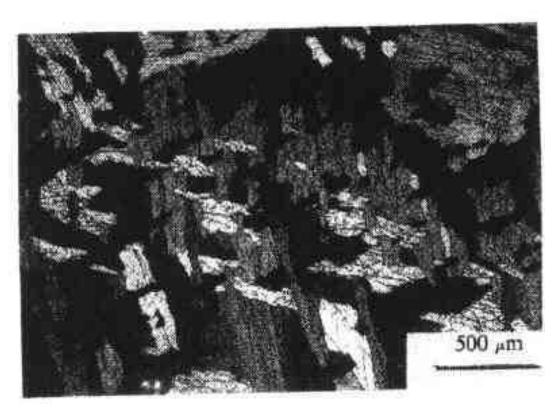
因此，在化锭后，对于工业合金普遍采用的热机械加工如下：

• 在 β 相区（1000 到 1050℃）热锻。

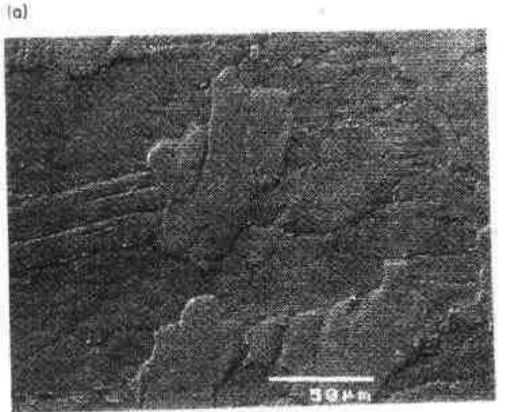
• 在 β 相均匀化（1000℃以上）后水淬。

• 中温（α 上限）锻造和轧制，或挤管。

• 多次冷轧以及随后在真空炉中进行中间退火。



(a)



(b)

图 7-10 β 淬火材料的典型组织：(a)从同一原先 β 晶粒得到的编篮形 α 晶粒。用偏光得到的衬度表明从同一 β 晶粒得到的 α 晶粒具有 4 个不同位向。(b)在 α 晶界上的第二相粒子，在明场中，第二相在板状边界作为小白点出现

虽然在 β 相均匀化处理有助于所有第二相粒子的完全溶解，但使其晶粒显著长大：在 1050℃加热 30min 后晶粒尺寸可以达到几个毫米。在水淬时，由于大件的冷速慢，β 晶粒通过贝氏体转变成 α 针状组织。这些 α 针状组织在晶界上形核，对应于 Burgers 的 12 种不同互换取向关系，每个原先的 β 晶粒产生了一系列结晶学位向的 α 晶粒。这就导致了如图 7-10(a)所示的典型“篮形编织”(basket-weave)组织。β 共析体元素被相变前沿排斥，并且在那些针状 α 相的晶界上析出(图 7-10b)。实行 β 淬火是为了提高最终产品的抗腐蚀性能，也是进一步加工的起始状态。冷加工步骤可增加析出相分布的均匀性。

板或管材的每一道冷加工后，必须进行退火处理以恢复其延性。通常在 550—600℃下进行退火以得到完全再结晶材料(Rx)，得到的显微组织是等轴的 Zr 晶粒，并在晶界上或晶内有析出相(图 7-7 和 7-11)。

为了改善成品的力学性能，可以降低最终退火的温度以避免完全再结晶，这就是去应力(SR)状态，该组织具有拉长的晶粒和高密度位错特征。

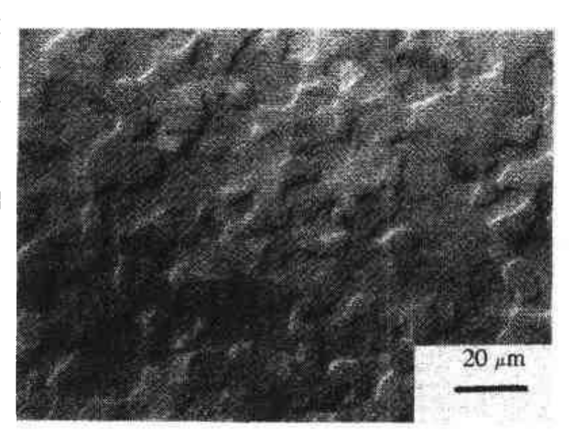


图 7-11　再结晶锆－4 合金的显微组织：具有均匀分布的金属间化合物析出相的等轴 α 晶粒

至于 Zr-2.5%Nb 合金，小块样品经 β 相水淬导致过饱和 Nb 的 α′马氏体的析出。中温回火引起在板条晶界和板条内孪晶界上析出 βNb(Williams 和 Gilbert，1966)，接着 α′转变成 α。当从 α+β 相区进行淬火时，可得到均匀分布的 α 和 β 晶粒，而富 Nb 的 β 相不转变。可是，在后一种情况下，沿管子长度的织构不如经 β 淬火的均匀。在轧制或挤压后，富 Nb 的 β 晶粒趋向于排成行，得到的显微组织如图 7-12 所示。在 500℃内经时效处理，亚稳的富 Nbβ 相会分解成 h.c.p. ω 相。由于通过 β→ω 转变得到了细小的组织，使其机械强度急剧增加(Cheadle 和 Aldride，1973)。经 α+β 挤压空冷后的冷加工条件下，通常 Zr-2.5%Nb 的显微组织是由 Zr 晶粒和一些富 Nbβ 相层(接近共析成分)组成。由于 Fe 对 β 相的亲和力，发现 Fe 主要存在于占少数的 β 晶粒中。这些 β 相是亚稳的，在时效时会分解成 α-Zr 和纯 β-Nb 的混合物。α-Zr 相本身是亚稳态，辐照时会发生过饱和 Nb 固溶体的析出。这一过程能改善腐蚀性能(Urbanic 等，1989)。

对于 VVER 和 RBMK 所用的 Zr-1%Nb 合金，其 Nb 含量足够低是为了避免在服役期间显微组织的演变。

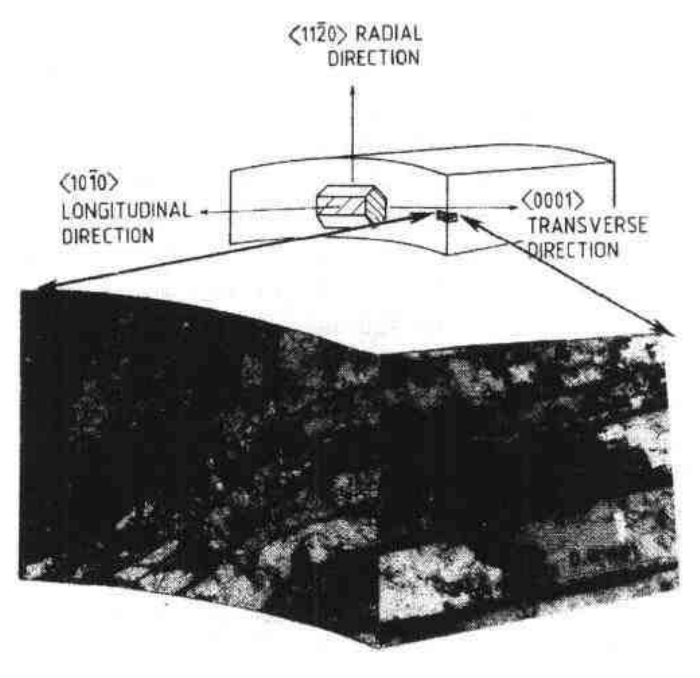


图 7-12　Zr-2.5%Nb 压力管的典型组织：αZr 和 β(Nb-Zr)的层状结构

7.2.3 性能

7.2.3.1 力学性能

Zr 合金的力学性能强烈地依赖于如成分、织构和冶金状态这几个参数。对实用来说，在 300—400℃的性能最重要，而室温下的行为主要是用来比较。

正如 Tenckhoft(1988)所阐述的，六方 Zr 的形变遵循两个主要机制：滑移或孪生，这取决于晶粒在应力场中的相对位向。

• p. 19 •

位错滑移主要发生在棱柱面上的 a 方向，这称之为$\{10\bar{1}0\}\langle 1\bar{2}10\rangle$滑移系。不能认为 Zr 合金的高温延性只有这类滑移起作用，它仅仅提供两个独立切变系统(可进行指数变换)。因此在高度变形和温度增加时，会激发$\{11\bar{2}1\}$或$\{10\bar{1}1\}$面的$(c+a)$型滑移。

孪生，有几个系统可以被激发，这取决于应力状态：在 c 方向为拉应力时，$\{10\bar{1}2\}\langle\bar{1}011\rangle$孪晶最为常见，当在 c 方向施加压应力时可观察到$\{11\bar{2}2\}\langle\bar{1}\bar{1}23\rangle$孪晶系。Zr-Nb 合金中的孪生比 Zircaloys 合金中的少见，因为 Zr-Nb 合金具有细晶组织。

已证明孪晶系的临界切变应力比滑移所需的要高，但由于 Schmid 因子对位向的依赖性，对于某些位向好的晶粒在滑移前就激活了孪生。因此，在每个晶粒中有 5 个独立形变机制起作用，而且晶粒之间的应变相容性满足 Von Mises 准则。

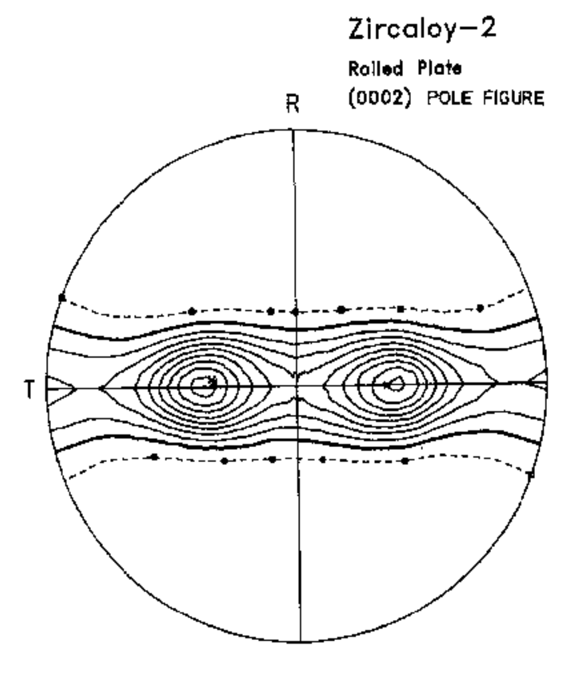


图 7-13 1.5%冷轧锆-2 板的极图，说明基面从法向朝板的横向 35°的分布。R 表示轧向而 T 表示横向，法向与纸面垂直。粗的等强度线表示基极的随机集中度。虚线表示随机值的一半，每条细的等强度线表示随机值增加一半，因此最大值相当于随机值的 5 倍(Courlesy of John H. Root，AECL，Chalk River Laboratory)

在机械加工时获得大应变的情况下，孪晶和滑移间出现稳态相互作用，对于轧制和皮尔格周期式轧管法(pilgering)变形后，Zr 晶体基面倾向与主要形变方向平行(Tenckhoff，1978)，而挤压时基面垂直于挤压方向(Cheadle，1975)。最终的织构可以利用加工机理的具体情况来改变(Moulin 等，1984a；MacEwen 等，1988)。材料织构的测定方法以及织构对材料性能的影响在本丛书第 15 卷的第 10 章中作了阐述。

对冷轧材料(板或管)，其织构表现为大多数晶粒的 c 轴偏离板的法向或管子表面的法向，向切面方向倾斜 30—40°，如图 7-13 的⟨0002⟩极图所示。在轧管时，通过改变减壁与减径比($\mathcal{Q}$ 因子)能减少织构的分散度：减壁比减径多时得到更集中的径向织构，即 c 极更接近于径向的织构。

• p. 20 •

冷加工后，$\langle 10\bar{1}0\rangle$方向平行于轧向。再结晶热处理时，取向绕 c 方向发生 30°旋转，而后某些晶粒的$\langle 11\bar{2}0\rangle$方向与轧向排成一致。

在室温下，退火状态的无氧纯 Zr，其屈服强度低，只有 150MPa。用在 α-Zr 中有一定溶解度的合金元素，通过固溶强化来提高屈服强度。氧、铌、锡被认为是候选元素。虽然氮也是有效的，但它对腐蚀性能有坏的影响。锡仅能使拉伸强度稍有增加(Isobe 和 Matsuo，1991)。相比之下，加入 800ppm 的氧可使屈服强度增加到 300MPa。鉴于此，Zircaloy 合金最低限度的屈服强度在 250－300MPa 范围内，而 Zr-2.5%Nb 合金为 300MPa。如同其它金属一样，也用减少晶粒大小的方法来获得更高的强度，这就规定了标准产品的晶粒度为 7 级或更细。对于所有满足上述要求的锆合金材料，其延性仍然是高的(20%以上)。通过冷加工可得到更高的强度，使屈服强度提高到 400－450MPa 以上。这要通过去应力热处理来恢复延性，而不使强度大幅度下降。

最后，织构本身通过改变滑移或孪生的 Schmid 因子可以提高合金的强度。根据轴向和横向间强度的差别可看出这一点。此外，由于屈服部位的畸变，以及应变矢量的取向结果，应变也是各向异性的。

· p. 21 ·

抵抗不稳定裂纹生长(断裂韧性)是与处于张应力的大部件有关系。因此，锆合金的断裂行为仅对在化学工程中的大型压力容器(Tricot，1989)或者 CANDU 反应堆中压力管的实际情况而进行过研究。对于无氢锆合金不存在像铁素体钢那样随温度的任何脆-塑性转变，而且断裂总是延性的。锆合金的脆性与氢的行为有关。在反应堆运行时，会发生吸氢现象(见 7.3.2.4 节)。氢以片状氢化锆形式析出，其形状随织构和应力状态而变。氢也会沿热梯度扩散，而使氢化物在局部地区高度集中。氢化物在低温下没有延性，因而在含有相当量氢的合金中，其断裂行为强烈地与温度和氢含量有关。氢化物的几何分布也有很大影响：在氢化物平行于裂纹的宏观平面情况时，由于各个氢化物片开裂的相互渗透而加速了裂纹生长(Asada 等，1991)。对于无氢锆合金或含氢锆合金的高温特性，所报道的断裂韧性 K_{IC}值都落在 120－150MPa · $m^{1/2}$的范围。含 200ppm 氢时的转变温度大约在 250－300℃间，而且随氢含量的减少而降低。氢含量在 400ppm 以上，室温断裂韧性低于 30MPa · $m^{1/2}$(Simpson 和 Chow，1987；Asada 等，1991)。已观察到 Zr-2.5%Nb 压力管的断裂韧性随中子辐照的通量增加而降低，这是与显微组织的变化相联系(位错密度和富 Nb 沉淀相)。

热蠕变：在反应堆条件下施加于结构件的应力足以引起蠕变。尽管堆内蠕变总是与辐照生长混在一起(见 7.3.1.4 节)，但为了鉴别无通量时蠕变应变的基本机理而进行了一些试验。与具有相似熔化温度的金属相比，锆合金的热蠕变速率要高，由于这种特定的行为而导致了设计的局限性。

锆的低温蠕变：室温低应变速率下观察到晶界滑移。早期对纯 Zr 的蠕变试验表明，激活能随温度的变化很大，说明在这种形变过程中包含有许多机制，这些机制还没有弄清楚(Guibert 等，1969)。在反应堆的温度范围内，标准合金的激活能为 2.7eV，这接近 Zr 的自扩散值(见 7.2.3.2 节)。蠕变速率的应力指数仍在讨论之中，在高应力下该值在 2 以内(Matsuo，1987)，在低应力下或者更高(Murty 和 Adams，1985)。认为这种机制是由局部攀移控制的位错滑移所支配的复合作用过程。

考虑到圆柱形部件的织构以及不同的形变过程，加载途径视情形而定。分析蠕变试验基于双轴加载：端头密封的试样在不同内压下在拉或压的条件下试验。为了绘制蠕变应力

轨迹，要测量轴向和径向应变。通过对去应力(SR)和完全再结晶(Rx)Zircaloy 合金的试验，Murty 和 Adams(1985)指出，如果把棱柱面的滑移看作是 Rx 材料的作用机制，而基面滑移看作是 SR 材料的作用机制，则能更好地解释试验结果。

在蠕变时，Zr 合金对加载应力水平突变的响应特性已做了详细讨论，并且取得一致的意见，那就是施加应力发生中等程度变化时应采用应变硬化规律(Lucas 和 Pelloux，1981)。而施加应力发生较大变化达到反向加载条件(拉/压)时，必须考虑到回复的某些作用(Matsuo，1989)。

• p. 22 •

大多数冶金参数会影响蠕变速率。例如，锆－2 和锆－4 合金经相同热机械加工后具有相似的蠕变强度，而 Zr-2.5%Nb 合金更耐蠕变。材料的冶金状态也影响蠕变机制：虽然 SR 材料有较高的拉伸强度，但由于它的位错密度高而使它的蠕变比 Rx 材料快 2 到 3 倍。

已发现合金元素对蠕变性能的影响跟他们对拉伸强度的影响略有不同。氧的影响对改善蠕变性能仍然重要，但比起它对室温拉伸强度的改善要小。尽管锡对拉伸强度的影响较小，但它能提高抗蠕变性能(McInteer 等，1989)。虽然碳也可降低蠕变速率，但由于它的溶解度低(150ppm)，为此目的不可能得到有效的应用。辐照蠕变在 7.3.1.5 节中论述。

7.2.3.2 扩散数据

Hood(1988)对目前能获得的关于 α-Zr 中溶质的扩散和自扩散的大量数据作了评述。概括地说，应该用单晶及纯材料来测量，这样的结果才能代表固有的扩散特性，并可信赖。对固体中扩散的评述见本丛书第 15 卷第 2 章。

在 α-Zr 和 α-Zr 基合金的扩散研究中，三个主要考虑因素是：原子尺寸效应，六方点阵中的扩散各向异性以及杂质的影响。

原子尺寸：小溶质原子能通过间隙亚点阵扩散，其扩散速率比自扩散或替位式扩散快 10 到 20 个数量级。图 7-14a(Hood，1988)总结了 α-Zr 中固有扩散的测量结果(通常从高温外推)，而且这是用单晶试样测量的。扩散快的小溶质(H、Fe、Ni 同 O 和 N 相近)的特点在于其激活能介于 0.6—2.5eV 间，指数前的因子在 10^{-7}—$10^{-4}m^2 \cdot s^{-1}$的范围。这些元素被认为是间隙式扩散体。较大溶质原子(Zr，Hf，Nb，Sn)的扩散具有自扩散或替位式扩散特征，激活能相当于 2.8 到 3.3eV，指数前的因子为 $10^{-4}m^2 \cdot s^{-1}$量级。对 Zr 自扩散激活能的最好估算值是 3.3eV，其中 1.9eV 是空位形成能而 1.4eV 是迁移能(Hood 等，1992)。当没有实验数据时，从图 7-14(b)所示的原子大小关系曲线中，可粗略地估计出迁移能和指数前的因子。

• p. 23 •

各向异性：已认识到在 α-Zr 中沿 a 和 c 轴的扩散通常是不同的。鉴于这个原因，原则上 α-Zr 的扩散测量必须在两个方向上进行。实际上对快的溶质原子(Fe，Cr，Ni)更容易测量，已确定这些快的溶质原子沿 c 方向的扩散系数最大，$D_{/\!/}/D_{\perp}=3$($D_{/\!/}$是平行于 c 轴的扩散系数而 $D_{\perp}$是垂直于 c 轴的扩散系数)。对于自扩散唯一可得到的测量结果是 $D_{/\!/}/D_{\perp}=1.3$(Hood 和 Schultz，1974)。其它慢扩散的扩散也接近各向同性(Zhou，1992)。这种扩散各向异性的确定是重要的：已表明扩散各向异性的因子为 2 时(Woo，1988)，通过所谓

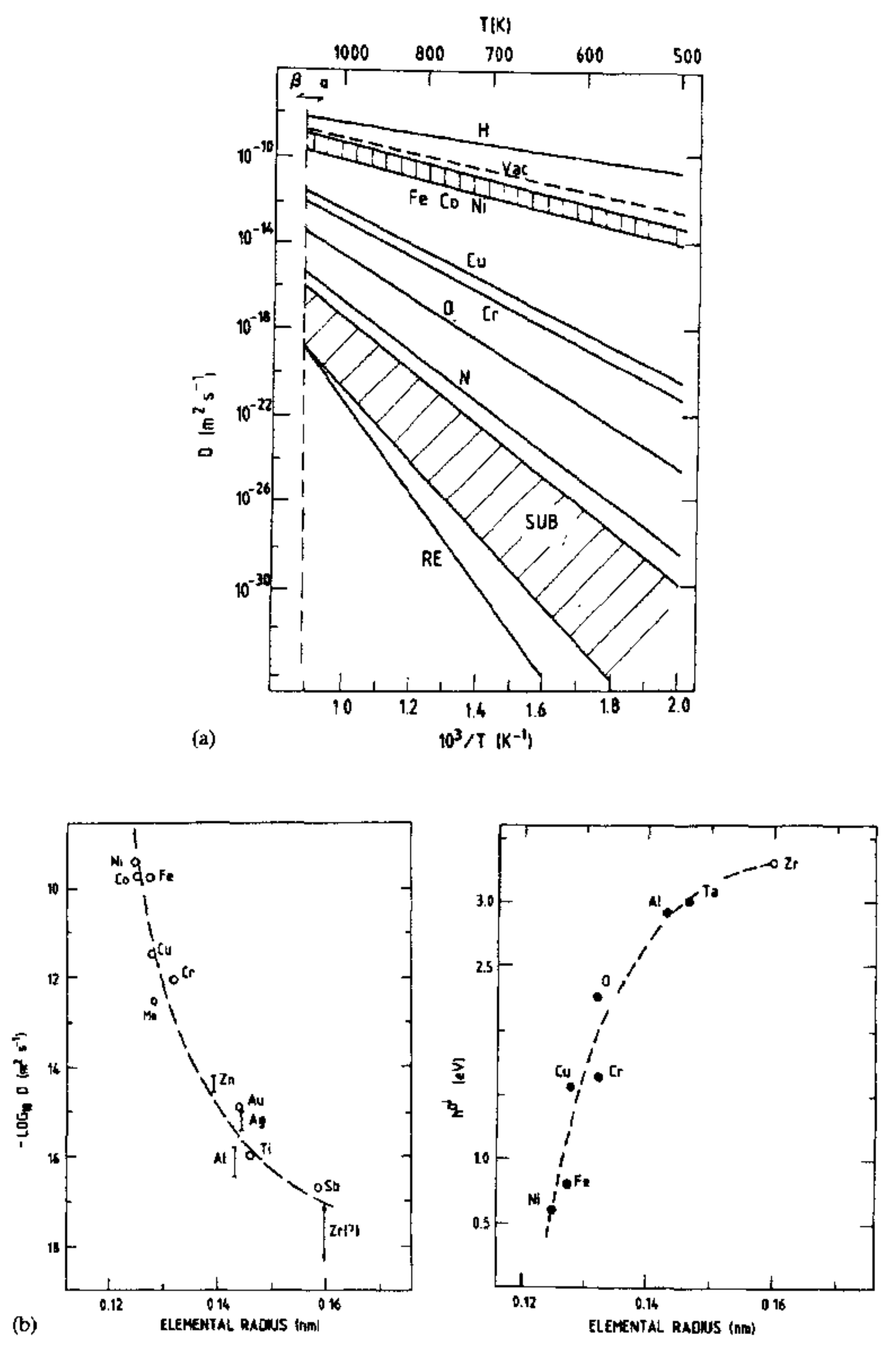


图 7-14 (a)a-Zr 中的自扩散和溶质扩散特性(Hood,1988)。
(b)α-Zr 中扩散的迁移能和指数前的因子与原子大小的关系

DAD(扩散各向异性差)效应,在尾间择优和显微组织的演变中产生了显著的影响,正如在 7.3.1.4 节中所叙述的那样。

• p. 24 •

杂质:杂质对 Zr 自扩散的影响最近才有所了解。确定了 Zr 中替位式扩散是由残留 Fe 的影响控制的。证明了 Hf 在通常的纯 Zr 中(~50ppmFe)比它在超纯 Zr(<1ppmFe)中的扩散快两个数量级。结论性的试验表明,当 Fe 被加到超纯材料中,使其达到通常纯度材料的水平时,Hf 扩散系数急增到在通常纯 Zr 中的测量值(Hood 等,1992)。Fe 增加的迁移能为 0.7eV,和 1.4eV 的本征值大相径庭。目前尚不知道是什么样的缺陷组态和迁移机制对扩散产生了如此大的增强作用,例如,已提出了一种强束缚空位——Fe 复合体的机制(king 等,1991)。

7.3 堆内行为

这节中我们分析 Zr 部件在核反应堆环境条件下的行为。

在 7.3.1 节中讨论引起辐照损伤的中子通量对 Zr 部件的影响。辐照损伤效应包括:由于位错环浓度增加引起的硬化和延性下降,由辐照蠕变和生长带来的尺寸变化,以及可能影响腐蚀性能的第二相溶解、分解和再析出。

在 7.3.2 节中分析 Zr 合金的水侧腐蚀行为。在反应堆内,高温、辐照引起的辐照分解,以及材料中可能的有害变化的联合作用加速了腐蚀速率,而这在无辐照时通常是缓慢的。讨论了合金元素对腐蚀速率的影响,以及考虑了疖状腐蚀和氢/重氢吸收的特殊问题。

在 7.3.3 节中,讨论由芯块-包壳间相互作用导致的应力腐蚀开裂问题。这是堆内腐蚀机制的一个典型例子,因为这需要包壳与膨胀的 UO_2 芯块相互作用而引起应力,同时也需要核裂变产生碘这种腐蚀剂。

7.3.1 辐照损伤和辐照效应

7.3.1.1 位移计算

在本节后部分讨论的所有辐照效应的根源,都是由于原子与入射粒子的碰撞而离开正常晶格位置的位移。至于堆内行为,我们讨论中子与靶原子的碰撞。

对于锆和 1MeV 中子作用时,由初始中子-原子碰撞引起的反弹原子(称初级撞出原子,PKA)具有高达 44keV 的最大能量。PKA 将其能量沉积在比较集中的区域,这将引起二次和更高次位移。能量沉积的局部特性产生了高位移密度区,通常称为碰撞级联。由能量 E 的一个 PKA 引起的碰撞级联中位移的次数是 $\nu(E)$,典型值约为 100－200。

• p. 25 •

关于计算 $\nu(E)$ 和建立特定中子通量与材料中引起位移次数的关系的程序在文献(Olander,1976)以及在本卷(第 9 章第 9.4.2 节)中都作了很好地解释,因此这里就不再赘述。为了进行计算,位移能 E_d 需要确定,这是原子从它的晶格位置位移所需的最小能量。根据在高压电子显微镜(HVEM)中的测量(Griffiths,1987),在纯 Zr 中产生可见损伤的 E_d 约为 25eV,随结晶学位向不同的变化约 1eV。该能量比 Frenkel 空位对的形成能高得多,这反应了原子位移时需要克服势垒的事实。

原子从它们最稳定的晶格位置位移后，假设有几个间隙组态可以选择，那么，其中能量最低的组态是最有可能实现的。应用原子间势能并通过点阵计算研究了这些组态，这对预测 Zr 的宏观特性具有一定的准确性(Bacon，1988)。h.c.p.点阵中可能的缺陷位置如图 7-15 所示。计算(Fuse，1985)表明，最稳定的间隙是在 E_s 位置，具有 3.83eV 的能量。

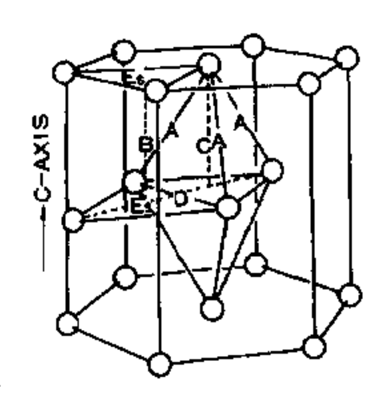


图 7-15　h.c.p.锆中可能的间隙位置。图中的字母表示间隙原子的位置和类型(Fuse，1985)

虽然计算中子通量与每个原子的离位次数间的转换时，都得根据每种特定反应堆的特殊通量特征和功率历史来进行，但可以对转换因子作出合理估算，得到每 10^{25}n $\cdot$ m^{-2}(E>1MeV)引起每个原子的离位数(dpa)是 2。这意味着压水堆(PWR)中的锆合金包壳燃料棒在堆内停留 3 年时可接收约 20dpa，约相当于 10^{-7}dpa $\cdot$ s^{-1}。

因此，在堆内停留 3 年中每个原子平均离位 20 次。显然，大量的退火会同时发生，由于 Zr 包壳保持其结构的完整性，它们的大多数仍具有良好的力学性能。这种退火的一部分发生级联本身的过程内，每次位移产生的稳定缺陷的数目大大小于 100%(Woo 和 Singh，1992)。然而，需要有重新排列的绝对数量才能建立起辐照时显微组织变化的势能。在辐照下，这个势能被转换为真实材料变化的机理在下面的几节中论述。

7.3.1.2　Zr 基体的辐照效应

在反应堆运行温度下，逃离瞬间重新复合的点缺陷可以迁移到尾闾，例如晶界、自由表面和位错。由于缺陷引起不同尾闾的不对称择尤，空位和间隙原子可以积塞在不同尾闾中，而引起宏观效应。例如，当位错网络不是大量存在时(即在再结晶材料中)，点缺陷可以团聚成位错环，而造成位错密度大大增加。

• p. 26 •

位错结构

制造后的材料中含有由冷加工造成的位错网络，其存在特征是具有⟨a⟩和⟨c+a⟩位错的混合型。

在涉及几个实验室的国际“循环”实验中研究了 Zr 合金辐照后的位错结构(Northwood 等，1979)。由于检查的是具有高积分通量的试样，在由 Griffiths(1988)的评论中其图片更为全面。在辐照下发展的位错主要是⟨a⟩型⅓⟨11$\bar{2}$0⟩环，如图 7-16 所示。空位和间隙环都曾有报道，两者大体上是均衡的。这就是 Zr 及其合金在辐照下显微组织发展的一个独特特征。而立方金属和其它的 h.c.p.金属中，通常仅有一种类型的环生长。靠近{1$\bar{2}$12}晶粒晶界的⟨a⟩型环主要是空位型，如图 7-17 位错贫化区中所示。对于平行于(0001)的晶界，其效果不明显，虽然这时位错贫化区小一些，但仍然存在。这说明晶界可以是有效的间隙尾闾。

⟨a⟩型位错平行于基面按层排列。在 353K 和 723K 之间存在空位环，在该温度以上，由于空位热发射使他们不稳定，正如 Jostsons，等(1979)所证实。他们在那个温度以上实验时，得到了空位环与间隙环之间比率减小的结果。

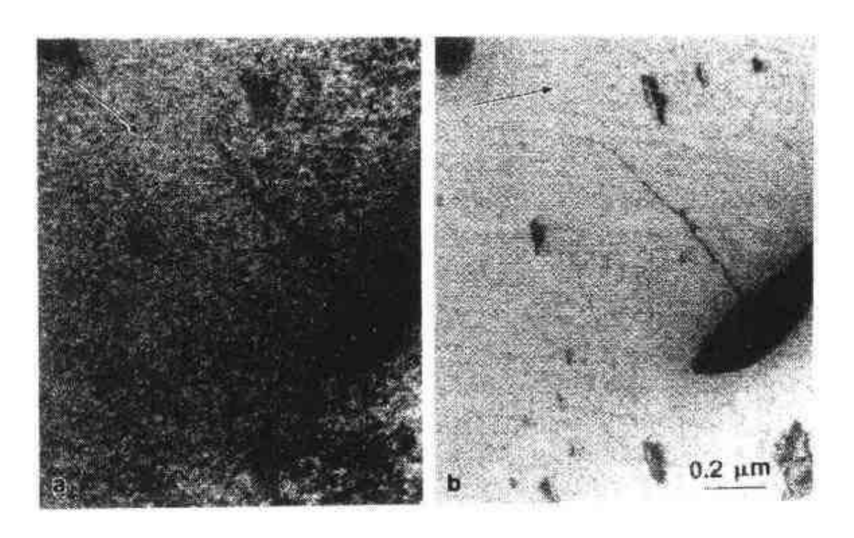


图 7-16　Zr-2.5Nb 在 573K 中子辐照后形成的⟨*a*⟩型位错。[(a)衍射矢量 $101\bar{1}$ 说明⟨*a*⟩型衬度，(b)衍射矢量 0002 说明⟨*c*⟩型衬度]。没有⟨*c*⟩型环存在(micrograph Courtesy of M. Griffiths，AECL，Chalk River)



图 7-17　晶棒 Zr 在 700K 辐照到 $1.1\times10^{25}\text{n}\cdot\text{m}^{-2}$(E>1MeV)后，靠近晶界的空位和间隙环分布。沿 $1\bar{2}1\bar{2}$ 衍射矢量里边展示的环是空位特征(电子束方向接近$[1\bar{2}13]$)。与体积内相比，靠近晶界空位环优先形成，在那里也有一些间隙环形成(micrograph courtesy of M. Griffiths，AECL，Chalk River)

退火态锆－2 合金在 560 和 773K 间经中子辐照到接近 $3\times10^{25}\text{n}\cdot\text{m}^{-2}$的通量后，⟨*c*⟩组元位错开始发展。这些位错出现在基平面上，具有空位特征，布拉格矢量为$\frac{1}{6}\langle20\bar{2}3\rangle$。图 7-18 中显示了在靠近正溶解着的非晶态沉淀相粒子附近，一些⟨*c*⟩型环正在形成。虽然不知道在上述的剂量照射后是什么原因触发了⟨*c*⟩组元位错的出现，但是，为空位提供了附加尾闾而发生迸发性长大是与这现象有关，正如在 7.3.1.4 节中解释的那样。值得注意的是在电子辐照下发现有$\frac{1}{2}[0001]$和$\frac{1}{2}[11\bar{2}3]$的⟨*c*⟩组元位错，这支持了在辐照下⟨*c*⟩型位

错会发展的一般概念。

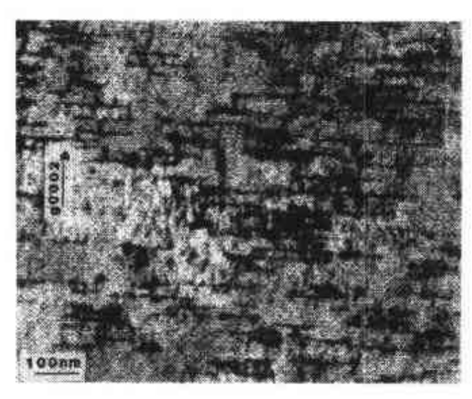
·p.27·

空洞

与不锈钢的行为相反，Zircaloy 合金在中子辐照下并不出现明显的空洞(Farrell，1980)。在电子辐照下，预先注入氦(He)的 Zr 中观察到肿胀(Faulkner 和 Woo，1980)。因此，在经中子或带电粒子辐照后的 Zr 合金中，用 TEM 观察并未发现许多空穴和空洞。这得到 Baig 等(1989)的证实，他们通过小角度中子散射，在被辐照过的 Zr 中未能发现任何空洞。认为其原因是能使空洞和空穴稳定的气体(O，H，N)，在 Zr 基体中是完全可溶的，他们在基体中的平衡浓度相当高(图 7-4 和 7-5)。

然而，晶棒 Zr 在中子辐照后，在靠近晶界的间隙贫化区中有一些空穴(Griffiths 等，1988)。这可能是在那些区域中的高空位浓度引起的。由于不明的原因，空洞也在靠近第二相粒子的周围出现。但是他们总的密度相当低，认为这对 Zr 合金的辐照行为没有太大的影响。

·p.28·



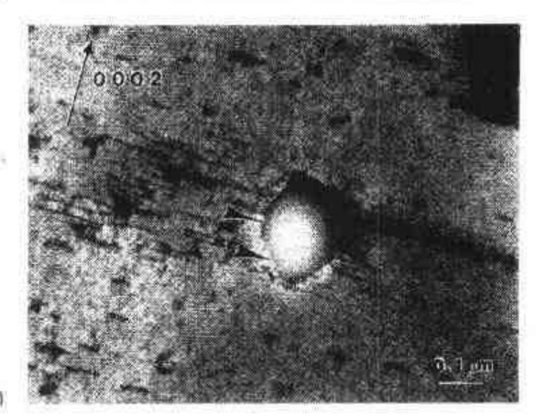


图 7-18 (a)锆－4 合金在 PWR 中经 580K 辐照到 8.5×10^{25}n·m^{-2}的通量后，试样中⟨*c*⟩组元位错的形成，与在相同衍射条件下拍摄的图 7-16b 比较。(b)在位错形成过程中，⟨*c*⟩组元位错与非晶 $Zr(Cr,Fe)_2$ 沉淀相的联系。箭头所示的阶段类似于图 7-19 中的 B 和 C

7.3.1.3 第二相的辐照效应

沉淀相的晶态到非晶态转变(非晶化)

辐照对 Zr 合金最显著的影响之一是金属间沉淀相 $Zr(Cr,Fe)_2$ 和 $Zr_2(Ni,Fe)$ 中的晶态到非晶态转变(非晶化)，这些第二相在 Zircaloy 合金中普遍存在。正如 Gilbert 等(1985)报道过，7.2.2 节中所描述的那些沉淀相在中子辐照下会经历非晶化过程，而且得到了 Yang 等(1986)的证实。在 550－620K(LWR 燃料包壳和结构材料)以及在 350K(KANDU 反应堆的加热器管)被辐照的 Zircaloy 合金中观察到这种转变。在 350K 经非常低的通量辐照后(0.5 到 1dpa)，两种类型的沉淀相完全非晶化。在较高温度范围内，$Zr_2(Ni,Fe)$ 沉淀相完全是晶态，而 $Zr(Cr,Fe)_2$ 沉淀相部分转变为非晶态，成为“双重”结构。这种过程是先在沉淀相/基体界面上形成非晶层，然后逐渐向沉淀相推进直至沉淀相完全非晶化，如图 7-19A 所示。通过堆垛层错的衬度，证实了已形成的非晶层最终会包围整个沉淀相，而中心是一个晶态的核。非晶化与 Fe 从非晶层到 Zr 基体的贫化有关，而沉淀相中的 Cr 浓度保持不变。

认为被辐照的晶态结构相对于由辐照损伤积累引起的非晶来说不稳定，这是发生非晶化的原因。Motta 等(1991)以及 Motta 和 Lamainan(1992)对那些沉淀相在中子和带电

粒子辐照下非晶化的试验依据和理论模型作了论述。

沉淀相溶解和再沉淀

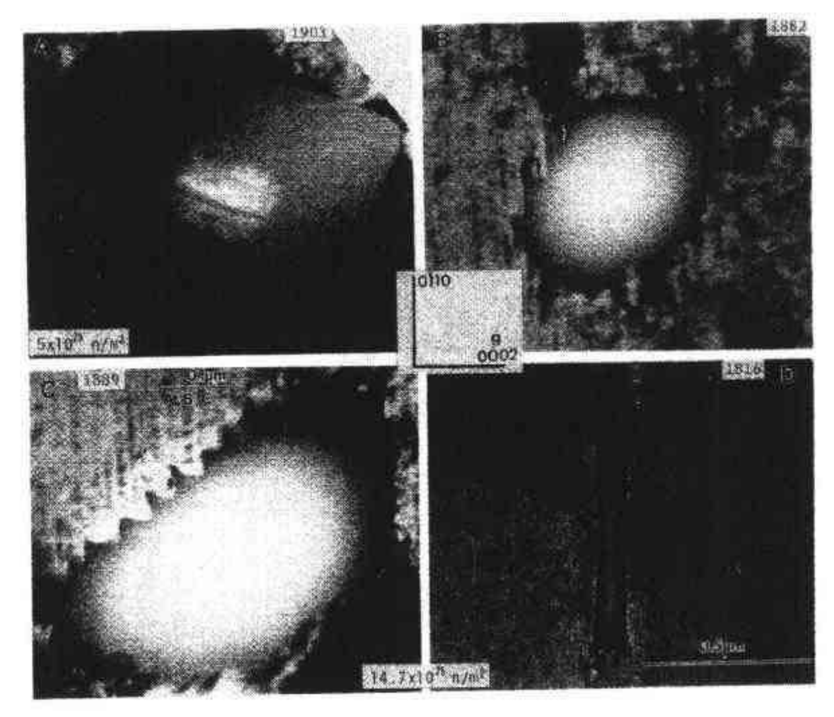


图 7-19　沉淀相在中子辐照下的非晶化和溶解(courtesy of W. J. S. Yang, GE)。(A)锆－4 合金在 561K 被辐照到 $5\times10^{25}n\cdot m^{-2}$的通量时，$Zr(Fe,Cr)_2$ 沉淀相出现双重结构，证明有一个被非晶层包围的晶核特征，在非晶层中贫 Fe。(B),(C)和(D)：$Zr(Cr,Fe)_2$ 沉淀相在辐照到 $14.7\times10^{25}n\cdot m^{-2}$的通量后，沿择优结晶学方向发生溶解。(B)中箭头所指为界面刻面

在非晶化后，沉淀相溶解加快，如图 7-19B，C 和 D 所示。沉淀相溶解时形成锯齿形界面，这说明沉淀相沿择优方向溶解(Yang，1989)，或者是因为形成刻面后的界面能最小。

沉淀相溶解后，辐照后退火又会引起 Fe，Cr 在基体中重新析出，在接近于原始粒子处形成富 Cr 沉淀相，而富 Fe 沉淀相在更远的地方形成。这说明在 Zr 中这两个元素的迁移率存在差别，在 7.2.3.2 节曾叙述过。Fe 和 Cr 的一部分仍保留在固溶体中也是可能的。

虽然非晶转变可以加速沉淀相的溶解，但在较高温度中子辐照时，非晶化并不出现，而沉淀相也会发生溶解，因此，非晶化不是溶解的先决条件。

• p. 29 •

辐照诱发锆合金中其它类型沉淀相的析出和溶解已有报道。Exel 合金(Zr-3.5%Sn-1.0%Nb-1.0%Mo)在 690K 经中子辐照到 $1.5\times10^{26}n\cdot m^{-2}$通量后发现有 ZrSnFe 沉淀相(Griffiths，1988)。这与 Woo 和 Carpenter(1987)对锆－2 合金在 875K 经中子辐照到 $7.4\times10^{24}n\cdot m^{-2}$(>1MeV)(总剂量约 3dpa)的通量后观察到 Zr_5Sn 沉淀相有相似之处。后来发现后一种沉淀相与 Fe 有关。在 Zr-2.5%Nb 中也是这样，富 Feβ 相中的 Fe 扩散到 α 相后，α 相中广泛析出细小的富 Nb 沉淀相(Coleman 等，1981)。该特征如图 7-20 所示。

相比之下，经最大限度辐照后的 β 相在热退火时分解成 Zr-86%Nb 和金属间化合物 $(Zr,Nb)_3(Fe,Cr)$的混合物。

第二相重溶和合金元素的再分布对辐照生长以及抗腐蚀性能有重要影响，这将在下文以及 7.3.2 节中解释。

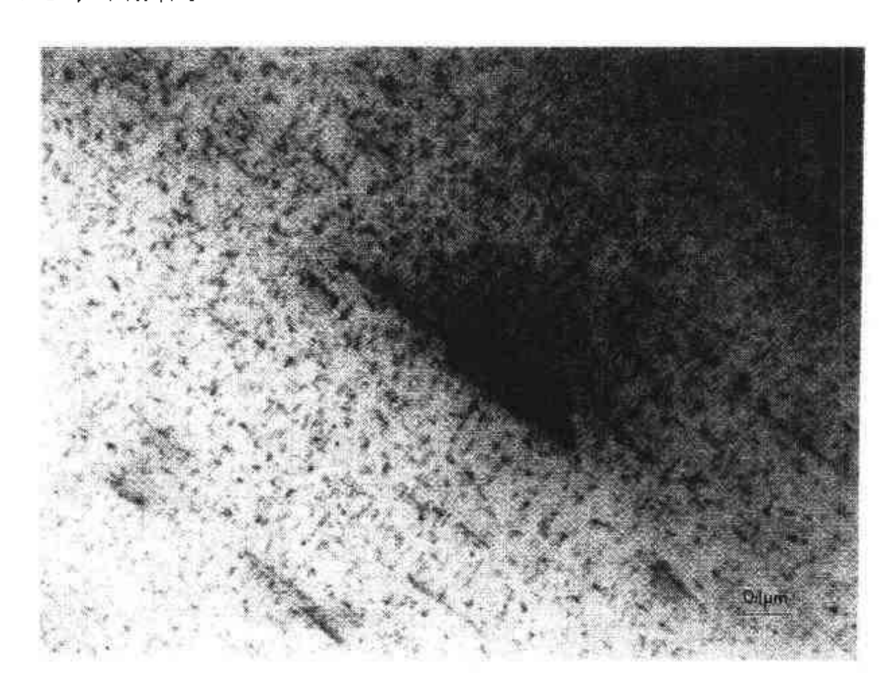


图 7-20　Excel 合金中 α 相中的 β-Nb 沉淀相(micrograph Courtesy of R. W. Gillbert, AECL, Chalk River)

7.3.1.4　**辐照生长**

辐照生长是指不受力的材料在辐照下发生恒体积的尺寸变化(Fidleris, 1988)。对于 Zr 单晶体，辐照生长是由沿 *a* 方向膨胀以及 *c* 轴相应收缩而构成。

在多晶体材料中的情况更为复杂，由于晶界能够对点缺陷起到择尤尾闾的作用，因此晶粒形状和取向起很大作用。但是，通常多晶体材料的生长行为也是由沿 *a* 方向膨胀和沿 *c* 轴收缩构成。正如在 7.2.3.3 节中提到的，锆合金的制造过程产生了织构。对于 Zircaloy 合金包壳，棱柱面在垂直于轴(纵)向上优先被排列，这意味着辐照生长引起轴向长度增加以及包壳直径和厚度减小。除了燃料棒生长受到限制而弯曲，这会导致失效的可能性之外(Franklin 和 Adamson, 1988)，生长畸变也使运行燃耗受到限制，这对设计和安全带来了影响。

• p. 30 •

已收集了大量关于辐照生长现象的实验数据(Rogerson, 1988)，这里将作简要概括。辐照生长受微观组织变量如冷加工量、残余应力和合金添加元素的影响，也受辐照变量如通量和温度的影响。

图 7-21 说明冷加工与温度对辐照生长的影响(Adamson, 1977)。冷加工材料的生长应变，通常随通量呈恒线性斜率关系，温度越高斜率越大。退火材料至少在辐照初期具有相当低的应变速率。但是，在大约 $3\times10^{25}\mathrm{n}\cdot\mathrm{m}^{-2}$ 的通量后出现"迸发性现象"("breakaway phenomenon")，应变速率突增到接近冷加工材料的值(Fidleris, 1988)。观察到的迸发性生长与⟨*c*⟩组元位错的发展相联系(Holt 和 Gibert, 1983, 1986)。

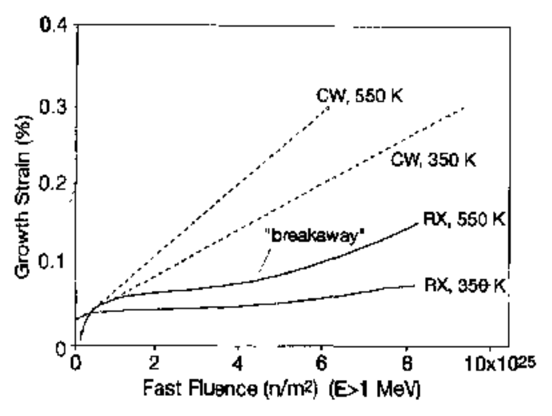


图 7-21　不同冷加工量的材料在几种辐照温度下生长应变与通量的关系（来自 Rogerson，(1988)）。虚线表示冷加工(CW)材料的生长应变；应变跟通量近似线性关系并随温度增加。实线表示退火材料的生长应变；生长速率明显比冷加工材料的小，而且也随温度增加。在"迸发性"的通量后，退火材料的生长速率与冷加工材料的值相差不大。退火材料中的"迸发性"生长与在那个通量下⟨*c*⟩组元位错的发展相连系（见图 7-18）

· p. 31 ·

一般来说，当有高密度位错存在时，它控制生长行为，然后呈线性和稳定态生长。根据速率理论（Wiedersich，1972），这与受尾闾控制方式相关，在这种位错情况下所产生的大多数缺陷被消失在尾闾中。在退火材料中或在辐照开始时观察到瞬变行为。当迸发性生长出现时，观察到的生长速率具有受尾闾控制方式的特征，如图 7-21 所示。

合金元素也会影响生长速率。已提出(Griffiths，1988)包括 Fe 在内的杂质元素稳定萌生的⟨*c*⟩组元环后，使上面提及的⟨*c*⟩组元位错发展。在 7.2.3.2 节中已指出，铁增强 Zr 的自扩散，通过加速点缺陷向位错运动而增进生长，这可能是另一种机理。Zee 等(1984)衡量了 Sn 的影响；发现 Zr-0.1% Sn 比 Zr-1.5%Sn 生长更显著。可能这是由于 Fe 原子被 Sn 原子捕陷的缘故，因而防碍了 Fe 对增强生长的作用。最近，具有低 Sn 含量的一组新合金，称为 Zirlo（Boman 等，1991）以及俄罗斯合金 Zr-1%Nb-1%Sn-0.4%Fe(Nikulina 等，1993)，其辐照生长显著地减小。

辐照生长是由于间隙原子和空位分配到不同尾闾的结果，这种尾闾在材料中的分布是各向异性的。尾闾可以是冷加工或辐照引起的⟨*a*⟩、⟨*c*⟩或⟨*c*+*a*⟩特征的位错，以及不同位向的晶界。例如，在⟨*a*⟩平面上形成的间隙环或在⟨*c*⟩和⟨*c*+*a*⟩平面上形成的空位环，或者两者都有，正如最初由 Buckley(1961)提出的那样。Buckley's 初始模型为

$$\dot{\varepsilon}_x \propto 1 - 3F_x \qquad (7\text{-}1)$$

式中，$\dot{\varepsilon}$ 是 x 方向生长引起的应变速率，而 F_x 是基面在 x 方向的分量。由于在辐照材料中起初没有观察到基面环，因而提出了其它一些模型，包括了其它尾闾例如晶界（Carpenter 和 Northwood，1975），或认为是点缺陷各向异性迁移的影响（Woo，1988）。

Holt(1988)提出了一个速率理论计算，包括在以前的模型中提出的点缺陷各向异性的迁移、织构效应以及所有点缺陷尾闾。发现冷加工试样的辐照生长可以用空位分配到⟨*c*+*a*⟩网络位错以及间隙原子分配到⟨*a*⟩型位错来解释，而退火材料的加速生长是由于空位分配到最新形成的⟨*c*⟩型环以及间隙原子分配到⟨*a*⟩型环造成的。为了对 350K 时线性生长速率作出合理的解释，空位的迁移能需要小于 0.7eV，如 Buckley 等(1980)起初证明的那样。这就支持了在 7.2.3.2 节中叙述的 Fe 加速了空位迁移的机理。Holt 用晶粒尺寸效应也能解释在某些样品中观察到的沿纵向和横向同时收缩的现象，如对晶粒尺寸小于 1μm，具有集中取向的晶粒进行辐照会产生这种现象。通过调整参数来改善 Zircaloy 合金的行为这一措施后来被成功地用于预测 Zr-2.5%Nb 的生长(Holt 和 Fleck，1991)。

· p. 32 ·

7.3.1.5 辐照蠕变

辐照蠕变是指材料在辐照时经受外应力作用而缓慢变形。像 Zr 这种各向异性材料，在实验环境中总得把蠕变与生长分开。做这件事的捷径是假设蠕变和生长是线性叠加，并把辐照蠕变的应变定义为在外应力作用下发生形变过程时引起的附加应变，蠕变应变则为总应变减去生长应变。

正如图 7-22 所示，在中子通量照射下，增加了 Zr 合金的蠕变变形速率。由于 Zr 合金是在反应堆中使用，为了加深对控制蠕变的各种参数的了解，这种现象得到了大量的试验研究，Fidleris(1988)已作评述。某些工作在材料试验堆中进行，而有些工作是对作为动力堆结构材料的行为进行详细观察得到的。用于这些分析试验的程序是根据压力管膨胀、薄板应力释放测量、拉伸试验或剪切试验(即，弹簧给以拉伸载荷)。后一种方法是为分析纯蠕变行为而设计的特殊试验。例如，Causey 等(1984)通过在 573K 用压缩螺旋形弹簧或扭转管子这种纯剪切的方法对 Zr-2.5%Nb 合金进行试验，得到除了典型的⟨a⟩型基面滑移外，大约有 30%的贡献来自⅓⟨11$\bar{2}$3⟩{10$\bar{1}$1}系统中的⟨$c+a$⟩滑移。他们还证明了蠕变速率对位错密度的依赖性不强。锆-2 合金的辐照蠕变是各向异性的而且正如 Harbottle(1978)指出的与织构相关。

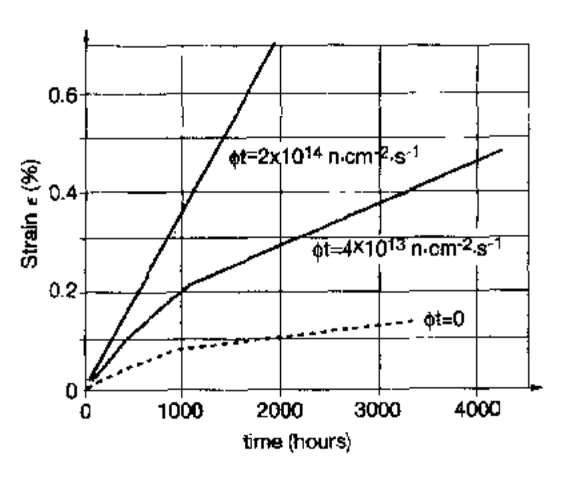


图 7-22 RX Zircaloy 合金在内压条件下的径向蠕变(330℃，σ_H=150MPa)。辐照影响初阶段和第二阶段的蠕变，蠕变速率与剂量速率成比例增加

就实用的目的以及运行参数的限制范围来说，辐照蠕变应变速率可以精确地用一个简单的方程来描述，方程形式为

$$\dot{\varepsilon} = A \cdot (\Phi t)^m \cdot \sigma^n \cdot e^{-Q/(RT)} \tag{7-2}$$

其中通量、应力和温度的影响能够分开。通常幂指数的值是 m=0.6 到 1，n 接近 1。事实上 n 接近 1 是意味着可以承受大的蠕变应变而不发生破损。激活能 Q 较低，是在 5－15kJ · mol^{-1}范围，即 0.05－0.16eV · at^{-1}(Franklin，1982)。

鉴于合金的复杂性，它的固有单晶体和织构的各向异性，以及辐照场的影响，寻找解释 Zr 合金辐照蠕变的力学模型是十分艰难的。例如，因为空洞肿胀在 Zr 合金中实际上不存在(7.3.1.2 节)，所以，可用于立方金属并与辐照蠕变和空洞肿胀匹配的标准速率理论模型不能用于 Zr 合金(Brailsford 和 Bullough，1972)。此外，对于 Zr 来说，力学模型所需的许多参数，如缺陷-缺陷相互作用等仍然是未知的，还需要进一步的艰苦努力。

· p. 33 ·

Matthews 和 Finnis(1988)最近评述了有关辐照蠕变机理的文献。认为在辐照蠕变时的变形是通过位错攀移和滑移的组合方式发生，攀移是受到在位错处吸收点缺陷的改进应力所控制。按照所谓 SIPA(应力诱导择优吸收)机理(Bullough 和 Willis，1975)，具有

Burgers 矢量平行于外加单轴应力的位错，优先湮没间隙原子而不是空位，这就导致了由位错攀移本身以及接着发生的位错滑移所引起的尺寸变化(Woo，1979)。Matthews 和 Finnis(1988)在分析 SIPA 的可能原因时，得出如下结论：Woo(1984)提出的弹性扩散模型是最有力的首选模型，由于它是一个一阶效应，包含间隙原子在外加应力场中的迁移各向异性。

攀移协助的滑移(I 蠕变)和 SIPA 机理最近已被 Woo 等(1990)用在推导他们对单晶应力顺服张量有贡献的表达式中，并且在推导多晶体蠕变顺服张量与单晶体的关系表达式时，用了自相溶模型，即把每个晶粒看作嵌入在各向异性介质中的一个夹杂物。应用自相溶模型、数值技术、以及用 Woo(1990)推导的分析表达式，Christodoulou 等(1992)推导了 Zr-2 和 Zr-2.5%Nb 合金中基面、棱锥面和棱柱面的滑移系对总应变的相对贡献。结论是〈*a*〉型位错占总应变的 90%以上。

微观组织影响的问题还远未解决。似乎影响蠕变的微观组织特征是晶粒形状(在两相材料的情况下是 β 相的分布)，和位错结构。例如，当晶粒尺寸相当细小时，由应力诱发向着晶界的各向异性扩散对蠕变速率有显著贡献。只有到估算出材料显微组织的特征在不同机理中的贡献作用之后，才能根据单一的蠕变机理来分析辐照蠕变。

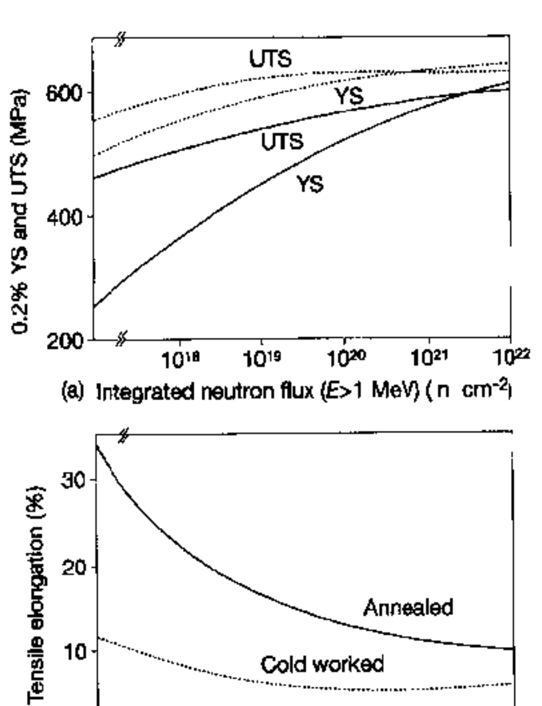


图 7-23 辐照对力学性能的影响：(a)由于缺陷产生而引起屈服强度(YS)和断裂强度随剂量而增加，但这种效应在大约 10^{24}n · m^{-2}时达到饱和(虚线：10%冷加工，实线：退火屈服强度)。(b)对于延性出现的相同效应。对冷加工材料来说，初始高位错密度掩盖了辐照的效果

7.3.1.6 力学行为的变化

由于中子辐照产生的高浓度缺陷(点缺陷、位错)阻碍了位错滑移，因此，在辐照后材料的屈服强度增加。这种效应在一定通量下迅速达到饱和，该通量大小随辐照温度不同而变化。对于动力堆，屈服强度(YS)或极限强度(UTS)的增加在大约 5×10^{24}—10^{25}nm^{-2}的通量以上达到饱和。对于去应力退火和再结晶退火的 Zircaloy 合金其饱和值是相等的，这事实上是由于初始微观组织已不再控制形变机理。位错环密度的增加控制位错滑移的临界切应力。因为在中子辐照下环浓度的增加迅速地达到饱和，这是由于间隙和空位吸收体积叠加的原因，屈服强度的增加也同样达到饱和。

· p.34 ·

这种屈服强度的增加伴随着其延性的降低，这对均匀伸长(通过应变硬化指数的减小)，以及总的伸长都有影响，大约从 20%减小至 2%—4%(Morize，1984)。这种效应在 Price 和 Richinson(1978)的图 7-23 中很清楚。

7.3.1.7 带电粒子辐照

为了内容的完整性起见，本节讨论用带电粒子（电子和粒子）从实验和理论上研究 Zr 合金的辐照效应。用带电粒子研究辐照效应的意义是，第一，他们的位移速率比在中子辐照时高几个数量级，达到 dpa 的等效剂量相当快；第二，实验参数的影响，例如温度、粒子类型以及剂量速率研究起来相当容易；最后一点就是辐照过的样品通常没有放射性，很容易操作。

由于两种辐照明显不同，一般来说，在带电粒子辐照实验中所得到的结果与从中子辐照得到的结果既没有一一对应关系，也没有像所期待的在原则上接近一致的关系。电子辐照不同于中子辐照，它不存在碰撞级联，电子束还可聚焦，产生较高的电子通量和位移速率。对于离子辐照，主要差别是单位靶厚度上离子能量损失速率比中子辐照时的高得多，即使在很高的剂量速率下，离子辐照也只能对近表面一薄层起作用。由于辐照效应取决于辐照损伤和热退火间的平衡，位移速率的任何改变都能影响观察效果。此外，中子辐照的体效应（例如辐照导致蠕变和生长，以及辐照硬化）用接近表面的辐照来研究是困难的。但是，如果对每种类型的辐照特征加以考虑的话，那么带电粒子辐照可以对辐照损伤的机理和微观组织的演变提供有价值的信息，这些信息可以应用于中子辐照。

• p. 35 •

在 7.3.1 节中阐述的大多数效应也用带电粒子进行了研究，而常常得到不同的结果。Kai 等（1990，1992）对锆-2 和锆-4 合金在质子辐照时微化学的演变进行了广泛地研究。发现质子辐照可以引起金属间沉淀相化学成分的变化，而且提高了基体中的溶质含量。这些变化似乎提高了合金抗疖状腐蚀能力。Pêcheur 等（1992）研究了辐照对锆-2 和锆-4 合金均匀氧化的影响，这将在 7.3.2 节中叙述。

辐照引起的偏聚和沉淀，至少在两种不同情形中被观察到。Cann 等（1992）观察了退火 Zr-2.5%Nb 样品在 720—770K 下经 3.6MeV 质子辐照到 0.94dpa 时，在 α 晶粒中出现细小弥散的富 Nb 片状沉淀相，而对比试样经相同温度热处理后没有这种沉淀相，这与 7.3.1.3 节中报道的 Coleman 等（1981）的中子辐照结果一致。锆-2 合金薄表面出现锡的偏聚和作为 β-Sn 沉淀相也有报道，这是在 350K 经 5.5MeV 质子辐照到 1dpa 后观察到的结果（Motta 等，1992），而加热器管在相同温度下经中子辐照后没有观察到这个结果。

在带电粒子辐照下，锆-2 和锆-4 合金中金属间沉淀相的非晶化已从实验上（Motta 等，1989；Lefebvre 和 Lemaignan，1989），和理论上（Motta 和 Olanoler，1990）进行了广泛地研究。在电子辐照下，发现 $Zr(Cr,Fe)_2$ 沉淀相非晶化的临界温度为 300K，这比在中子辐照下的低。虽然用 Ar 离子辐照时，临界温度与中子辐照时的相似，但转变时的形貌完全不同，非晶化不再是从沉淀相和基体间的界面上开始。

如上所述，像辐照蠕变和生长，以及辐照硬化这类体效应，用带电粒子辐照去模拟是十分困难的，但是已做了某些努力，尤其是在辐照蠕变和生长方面。Parsons 和 Hoelke（1989）发展了一个“悬臂梁”方法，当梁的一侧受到 100keV Ne 离子辐照时，由于辐照引起的蠕变和生长，悬臂 Zr 梁发生偏转。虽然试验结果与中子辐照的结果不同，但是目前还没有一个详细的模型对这种差别作出合理的说明。

当体积辐照和近表面辐照能够从原子水平的机理来了解时，才能用带电粒子辐照来

模拟中子辐照。例如，预先注入He的Zr试样，在电子辐照下观察到空洞的形成(Faulkner和Woo，1980)，以及用电子辐照可以研究位错环的形成(Woo等，1992)。这后一种研究偶然支持了这样一种想法：Zr合金显微组织的演变是由于大量的扩散各向异性的影响，这正如7.2.3节中叙述的：在电子辐照下改变了辐照引起的空洞形状，在<*a*>方向择优收缩，这正是间隙原子束到达的方向。

・p. 36・

7.3.2 腐蚀行为

7.3.2.1 一般腐蚀行为

Zr合金在普通介质中具有高的抗腐蚀能力，因而被用于化学工业中(Tricot，1989)。然而那些合金并不是不受到氧化，在动力堆(280－340℃，10－15MPa)的高温水环境中，发现腐蚀和氢化控制着燃料棒和其它部件的设计寿命。已组织了若干国际会议来讨论这个重要的设计参数，最近的几次会议内容已由Franklin和Lang(1991)进行了评述。

在腐蚀的早期阶段，形成一薄层致密黑色的氧化膜具有保护性，对进一步氧化有抑制作用。这种致密的氧化锆中富有四方同素异形体，该相通常在高温高压下是稳定的。正如在图7-24中所描述的，氧化层厚度d的生长遵循幂函数定律，通常用平方关系描述：

$$d \propto \sqrt{t} \tag{7-3}$$

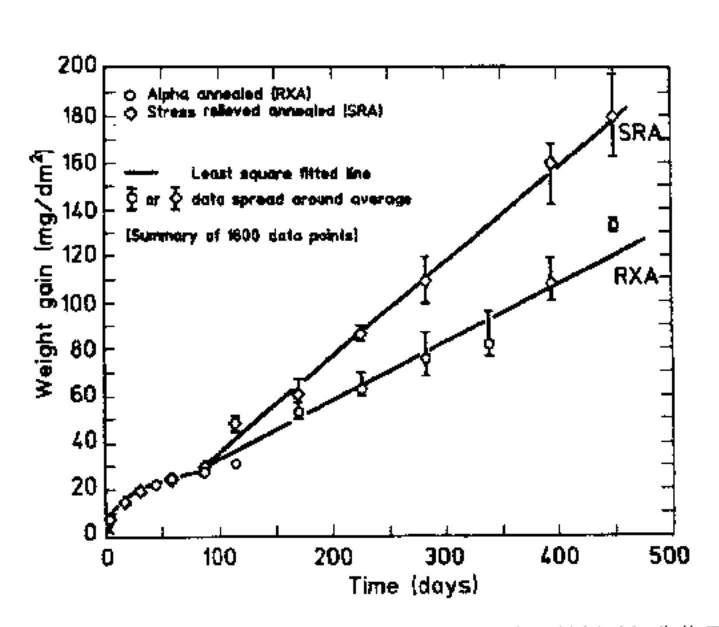


图7-24 锆-4合金在633K水中的均匀腐蚀行为。直到转折时氧化物厚度遵循幂函数定律(1.5－2mm厚)，然后保持线性关系。材料的冶金状态也影响腐蚀速率(Clayton和Fisher，1985)

以形成致密氧化物方式腐蚀时的激活能为130kJ・mol^{-1}(1.35eV. at^{-1})(Billot等，1989)，与氧在氧化锆中的扩散激活能相同(Smith，1969)。认为氧是以O^{2-}从氧化物的自由表面扩散，以空位机制通过氧化锆层，然后在基体-氧化物界面与锆反应。但是最近的研究结果支持了这样的事实，那些离子主要是通过晶界扩散(Godlewski等，1991)。

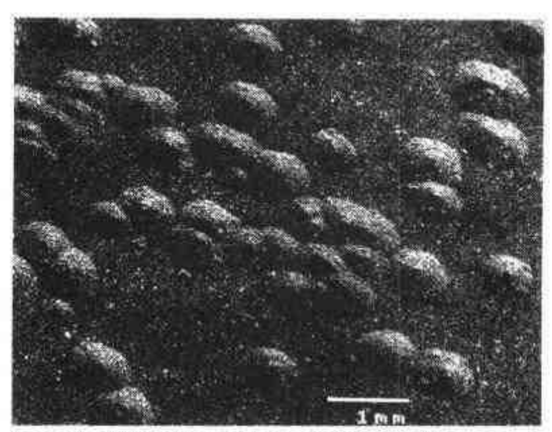
对于非常薄的氧化层，氧化锆在金属锆上外延生长(Ploc，1983)。氧化锆的Pilling-

Bedworth 比，或氧化物体积与母体体积之比是 1.56。因此，当氧化物生长时，由于氧化的同时体积发生膨胀而产生应力，该应力导致形成一种能使平面中压应力减小的氧化物择优取向(David 等，1971)。这就产生了不同的纤维状织构。那些压应力是用来解释该层中四方结构氧化锆稳定化的原因之一。合金元素的化学效应也用来解释这种稳定化的现象。

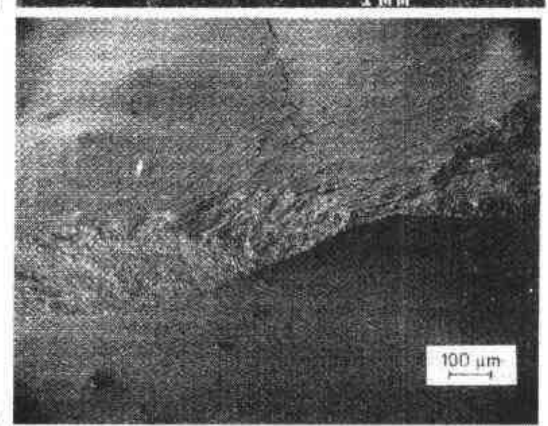
• p. 37 •

当氧化继续进行时，氧化层中的压应力不能被金属基体的张应力抵消，但金属的塑性屈服减小了氧化物中的压应力。四方相成为不稳定并转变成单斜结构(Godlewski 等，1991)。在这种马氏体型转变的同时，氧化层中产生了非常细小相互连通的孔隙，这就使氧化性水能进入到接近腐蚀的界面(Cox，1969)。经测量这些孔隙的尺寸很小：Cox (1968)用一种改进的水银孔隙率计确定了小于 2nm 的孔隙尺寸。通过氮在小于 1nm 孔隙中的吸收动力学，Cox 的工作得到证实，这些小孔隙相当于 1%量级的体积分量(Ramasubramanian，1991)。一旦这种转变发生，只剩下一部分氧化层仍具有保护性。因此，腐蚀动力学仅受到氧通过紧靠金属基体的致密保护性氧化层扩散的控制。由于这层的厚度始终不变，在 1μm 的范围(Garzarolli 等，1991)，所以转折后的腐蚀率是恒定的(Fig. 7-24)。

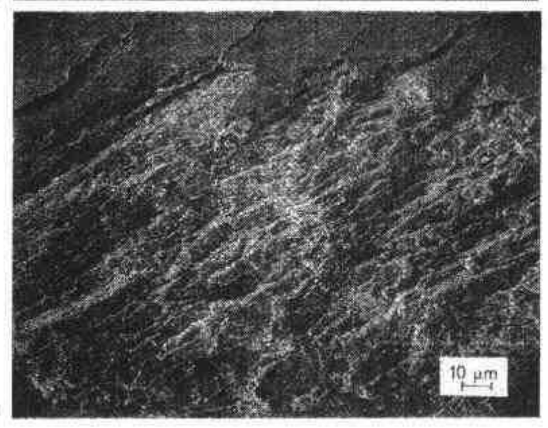
在这种致密的氧化层中，氧化锆的结构控制着转折后的腐蚀动力学，这种结构是复杂的，并且仍在探讨之中。据报道在特殊条件下，从金属-氧化物界面开始，有一层约 10nm 厚的非晶氧化物(Warr 等，1991)。如果这一层存在的话，由于存在外延生长关系，这一层不应该是连续的。接着是很细的(10—20nm)氧化锆晶粒区，再进一步变为大直径和柱



(a)



(b)



(c)

图 7-25 (a)锆-4 合金在 500℃过热蒸汽试验中得到的典型疖状腐蚀外貌。(b)锆-4 合金在 500℃、10.3MPa 蒸汽中腐蚀 25h 后，破裂的疖状斑的高倍特征，显示了与这过程相关的大量氧化物裂纹。除了在疖状斑侧面存在环形裂纹外，也可看到在疖状斑间发展的竖向裂纹[Courtesy of NFIR (Nuclear Fuel Industry Research Group)]。(c)疖状斑的更细微结构，表明它的上部分是由一系列平行、开裂的氧化层组成(Courtesy of NFIR)

状形晶粒的氧化层(Bradley 和 Perkins,1989)。

对于超过 50μm 的厚氧化层,氧化物可能剥落而成为氧化锆颗粒进入冷却水中,这造成了更薄的氧化膜区。一方面,这个过程是有益的,因为它降低了金属-氧化物界面温度,该温度是控制氧化动力学的参数。但是,设计上认为在氧化后仍要保持包壳的厚度,而不允许在商业反应堆中出现大量的氧化物剥落。另一些不希望的后果是,剥落发生后会造成冷却剂的活性增加,还有安全方面的考虑,因为这些颗粒会防碍阀门的功能。

正如图 7-25 所示,疖状腐蚀是 BWR 的设计限制因素。对于沸水堆的这种特性,可以通过对合金在 500℃过热蒸汽中的腐蚀试验来重现(Schemel,1987)。已提出了几种机理来说明疖状斑的形核,得出了形核的几种可能位置:金属基体的晶界;在早期生长阶段连续致密氧化物的局部破裂;成分的局部变化;沉淀相密集度的局部变化,或晶粒簇的结晶学位向变化(Charquet 等,1989b;Ramasubramanian,1989)。随着腐蚀的进展,疖状斑的尺寸和厚度增大,而且它的数量密度也增加,以致完全覆盖了金属。在 7.2.2.2 节中描述的β淬火组织显著地改善了锆-4 合金抗疖状腐蚀的能力,但是,当达到高燃耗时,均匀腐蚀又成为一个问题。

7.3.2.2　沉淀相的氧化

· p. 38 ·

由于 Zircaloy 合金中的大多数金属合金元素是为改善抗腐蚀性能,所以它们与氧化前端面相互作用的机理极为重要。由于沉淀相很细小,直到最近在一些研究中使用先进的 STEM 才对这个过程进行了专门的观察。结果表明沉淀相以金属形式被掺合到氧化层里,仅在到达氧化层较深处之后才被氧化。尤其是观察到在致密的氧化层中还保留着未被氧化的铁(Garzarolli 等,1991;Pêcheur 等,1992)。沉淀相慢慢地释放其部分铁到已氧化的基体中,因此,当氧化进行时氧化物的化学性质会改变。发现铁的氧化与氧化锆从四方转变成单斜结构同时发生。

还观察到某些结晶态的金属间沉淀相,在掺合到氧化层后而成为非晶态(Pêcheur 等,1992)。这种转变不是由辐照引起的,因为在未辐照的氧化材料中也观察到这种现象。氧化层中晶态到非晶态转变可能是由于化学性质变化引起的,特别是氢的进入(非晶相中的近邻距离比辐照引起 Zr 基体中相应沉淀相非晶化中的大)。

铁在氧化物中释放后的影响仍在研究之中。虽然已找到了沉淀相氧化和氧化锆从四方转变到单斜结构之间的关系,但对其根源仍没有清楚的认识(Godlewski 等,1991)。化学影响对氧化物四方相稳定化的作用也许是存在的。

· p. 39 ·

另外一点就是沉淀相在氧化膜中可能起电流的短路作用。为了平衡 O^{2-} 离子穿过氧化膜传输的电荷,电子则应从金属流向水中。由于氧化锆是一良好绝缘体,金属沉淀相可能增强这种流动,还可能是优先被腐蚀的位置,认为这正是疖状腐蚀形核的过程(Cox,1989)。

仍然没有得到关于氧化过程中沉淀相作用的充分描述。目前,只有部分的观察结果,而且常常是未作任何解释。例如:Garzarolli 和 Stehle(1986)报道了一个意外的结果:沉淀相大小对 PWR 和 BWR 中腐蚀速率的影响是相反的。如图 7-26 所示,在 BWR 中,抗局部

腐蚀的最好显微组织是由细小的沉淀相（直径小于0.15μm）构成，而在PWR中，小于0.1μm的沉淀相会提高均匀腐蚀速率。

7.3.2.3 水的辐射分解

辐照粒子（中子、γ、β）与冷却水的相互作用，导致辐射分解而形成氧化性核素，认为这是造成Zr合金在反应堆内的腐蚀速率，比在堆外相似条件下的大大增加的原因。

为了了解在辐照期间辐照分解核素的稳态浓度，以及它们可能对锆腐蚀速率的影响（例如，Burns和Moore，1976），反应堆芯中水的辐照分解已进行了非常详细地分析。辐照分解的主要过程是通过与电子径迹（沿电子路径发生强交互作用的小体积）相互作用的水分子发生瞬时分解，生成一些亚稳的核素，它们又以不同的可能方式重新组合成各种各样的核素。重新组合反应的复杂性可以用被考虑的大量反应（35—40）来说明，每一种反应有它自己的速率。中间和最终产物的浓度强烈地取决于辐照速率和初始条件，因此，辐照强度的局部变化会导致辐照分解核素浓度的急剧变化。某些核素似乎是长寿期核素，但其中间阶段非常短（Lukas，1988）。这样，计算机程序被用于计算那些核素的演变与初始化学和辐照条件的关系（Buxton和Elliott，1991）。

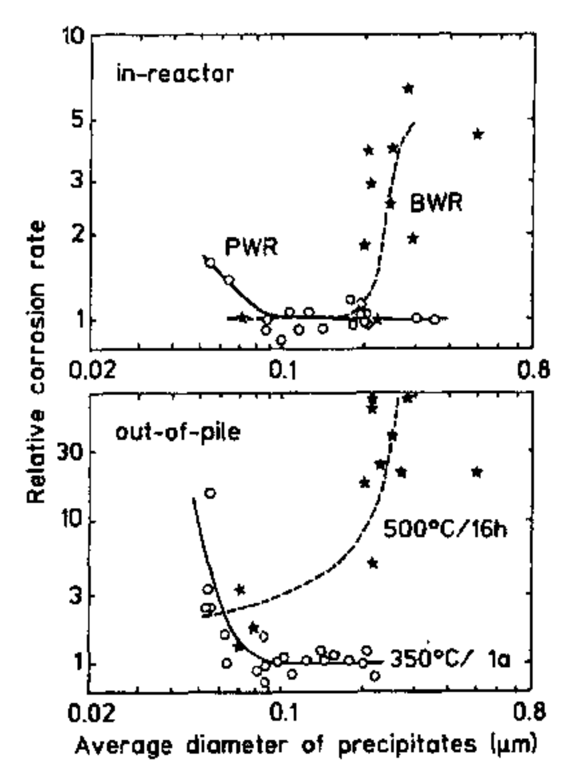


图7-26 沉淀相大小对局部和均匀腐蚀的影响：抗腐蚀的最佳显微组织与腐蚀条件非常有关系（Garzarolli和Stehle 1986）

· p.40 ·

一种减少产生氧化辐照分解产物的方法是在冷却水中加氢。于是，稳态辐照分解核素普遍减少，接着降低了薄氧化物的腐蚀速率。然而，与压水堆的条件相比，这种效果在沸水堆条件下不显著，这是因为H_2在蒸汽相中的偏聚（Ishigure等，1987）。

辐照分解引起的腐蚀加速也可以出现在PWR的情况下，如转折后的厚氧化膜，或在反应堆腐蚀回路中对试样进行腐蚀试验时。在那里，尽管没有蒸汽存在，但在厚氧化膜的孔隙中，那里的水化学应更像BWR中的两相状态（Johnson，1989）。

局部腐蚀加速的某些特殊情况，最近已认识到与β辐射分解引起的亚稳氧化核素的增加有关。对厚氧化膜的辐照加速腐蚀作了仔细地观察，发现普遍要增加3—4倍（Marlowe等，1985）。

所报道的事件具有这样的特征：正在腐蚀的材料附近有其它不同的材料存在。如最近的评述，在有不锈钢、铜淤渣、铂衬垫的前端，以及在含有氧化钆可燃毒物棒的情况下观察到腐蚀加速（Lemaignan，1992）。在所有报道的事例中，强β发射是存在的，而且在冷却剂中那些粒子的局部能量沉淀速率比由中子和γ(gammas)引起的整体辐照分解的贡献更

大。因而，在堆内辐照分解的局部强度必须予以考虑，由于它会改变合金腐蚀的局部化学性。

除上述的辐照分解外，还有相当于在整体中反应的化学演变，具体应考虑的是，孔隙具有大的表面与体积比，有助于在孔隙表面发生另外的反应，以代替像在整体中它们间的重新组合。例如，H_2O_2 分子可以被吸附在孔隙表面而引起反应

$$H_2O_2 \longrightarrow HO_{ads.} - HO_{ads.}$$

而不是在辐照分解后，按标准逆反应以 2H 通过两步重新组合成水。这导致了在 ZrO_2 表面上的高氧势，产生了高的腐蚀速率。

7.3.2.4 吸氢

Zr 合金部件在堆内或高压釜中氧化时，水被 Zr 合金还原，遵循普通反应方程：

$$2H_2O + Zr \longrightarrow ZrO_2 + 4H$$

如上所述，反应按几步进行，而且由 O^{2-} 离子通过氧化物扩散到金属-氧化物界面而使得氧化发展。在冷却剂-氧化物界面处，水分子被还原释放出 H^+原子团。它们被化学吸附在氧化物孔隙的端部，而且它们的演变控制氢的行为。它们中的大多数经重新组合形成氢分子，通过孔隙逃脱并溶于冷却剂中。而有限量的氢会进入氧化物，并通过它扩散进入到金属基体，当超过极限固溶度时，则会与 Zr 反应而形成氢化物。用加有氚的水进行腐蚀试验，结果表明溶于冷却剂的氢没有被基体捕获，而在水还原时获得的原子团对子吸氢过程是必要的(Cox 和 Roy，1965)。

· p. 41 ·

对 H 在 ZrO_2 中的扩散系数进行了艰难地测量，因为它的数值很小，以及因为晶界扩散和表面扩散对氧化物孔隙的扩散都有贡献。最近，Knatamian 和 Manchester(1989)的测量证实了早期的结果，在 400℃时为 $10^{-17}-10^{-15} m^2 \cdot s^{-1}$范围内，这取决于测量条件和生成氧化物的合金的化学成分。由于数值如此的小，H 在氧化物中的穿透是有限的，的确，氧化锆层对 H 的进入起到了保护作用。

应当注意不要引入氢分子离解反应的催化剂，它能够增进氢的吸收(或氢摄取量)——也就是水的还原而产生的氢被 Zr 合金捕获的分数。为了这一点而避免添加 Ni。这就是在锆-4 合金中排除 Ni 元素的主要原因。通过降低 Ni，在标准 PWR 燃料包壳中，氢摄取量通常是在 15%的范围或更少。BWR 中的数值约为 20%。

对于 CANDU 压力管的情况，吸氢的另一种机理必须加以考虑：溶解在冷却剂中的 H 通过不锈钢端接头扩散，既可直接进入压力管，也可进入环形缝隙。在后一种情况下，扩散到环隙后与压力管的外部接触。为了避免与压力管相互作用，必须维持一定的 ZrO_2 层。保护性氧化膜的尺寸受到氧向金属中的溶解过程控制(Cheadle 和 Price，1989)，因此，需要把氧化剂加到气隙中以给氧化层中补充氧，这样防止它的性能恶化和吸氢的增加(Urbanic 等，1989)。

氢进入 Zr 中的后果之一是引起延迟氢化物开裂(DHC)(Cheadle 等，1987)。其机理包含氢进入 Zr 合金部件，它沿应力方向或热梯度迁移，并且集中在低温区或高张应力区。当局部浓度超过极限固溶度时(首先发生在较冷的区域)，析出氢化物。如在图 7-9 中可以看出，H 在 Zr 中的极限固溶度非常低，例如，在 300℃为 80—100ppm。在低温下，当应力足

够大时氢化物会开裂，这种机理反复发生直到断裂。在图 7-27a 中可以看出有应力的弯管中氢的浓度，以及氢化物取向沿管壁厚度方向(也是应力状态)的变化。管壁内侧是处于环向张应力，这时氢化物沿径向平面析出，而在管壁外侧氢化物倾向于沿惯习面析出，即主要沿切向。图 7-27b 中显示了由于局部应力引起了氢化物在裂纹尖端处形成。在 CANDU Pickering 3 和 4 反应堆中的压力管正是以这种机理破坏的。

• p. 42 •

鉴于这种行为，包壳或压力管的织构可以作为技术条件来要求，通常是在有意添加氢后，根据氢化物析出的形貌来衡量。

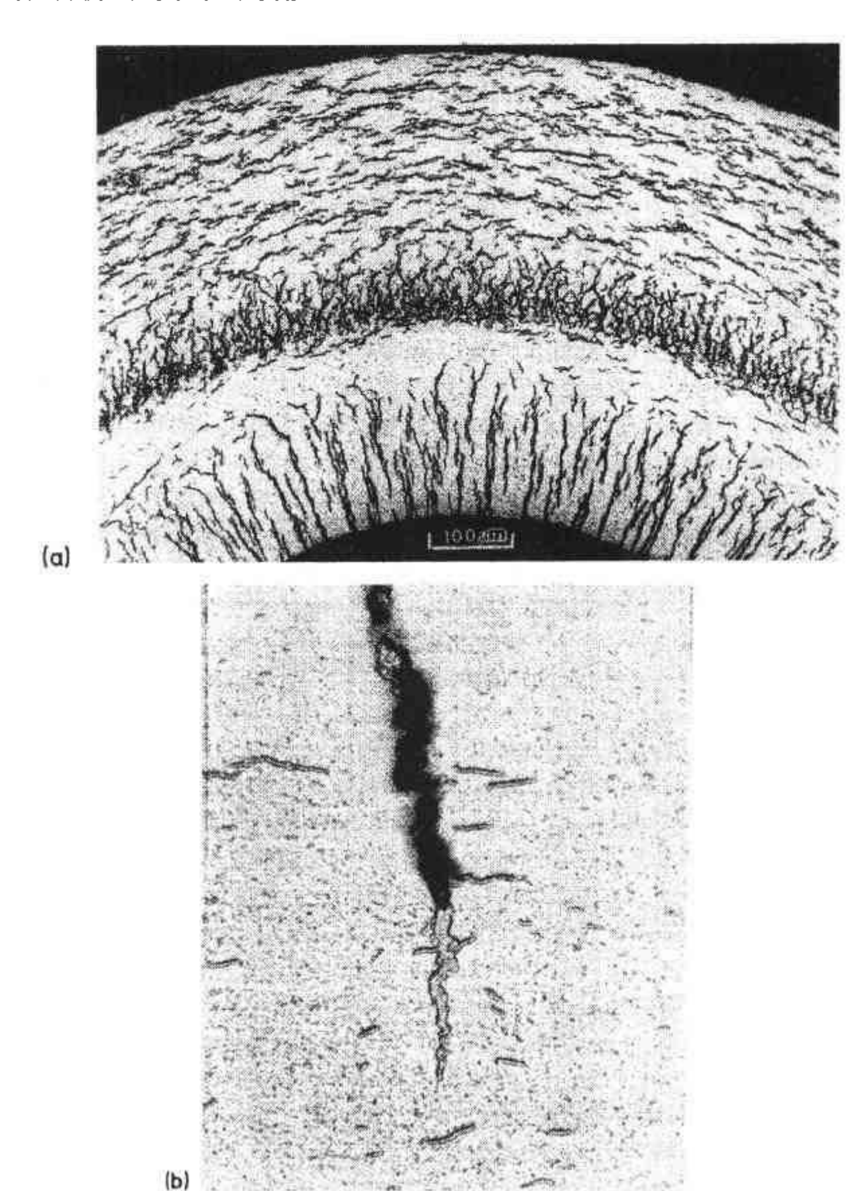


图 7-27 (a)氢化/D_2 吸收，说明氢化物形成与应力的关系：管子内侧处于拉伸周向应力，这时氢化物沿径向析出，而在管子外侧氢化物趋于沿它们的惯习面析出，即主要沿切向(Micrograph Courtesy of C. E. Coleman, AECL/Chalk River)．(b)Zr-2.5%Nb 中由于局部应力引起氢化物在裂纹尖端形成(Photo Courtesy of D. Rogers, AECL/Chalk River)

7.3.3 芯体-包壳相互作用

伴随有碘的晶间应力腐蚀开裂(IGSCC)的芯体-包壳相互作用(PCI)是燃料棒失效的一种方式,已经历了有效燃耗(BU)的燃料,在线功率(LHGR)(即:燃料棒单位长度上所释放的热功率,一般为 12—25kW・m^{-1})快速变化后观察到这种失效。首次发生在 BWR 的 PCI 失效时,很快就被判断为包壳与 UO_2 芯体间的机械相互作用,并且伴随有某些裂变产物与 Zircaloy 合金包壳的化学相互作用(Rosenbaum,1966)。这就引起了去鉴别其它类型反应堆中是否也有这类问题的兴趣。

该专题最近已由 Cox(1990)进行了评论,也可阅读第三章。图 7-28 中示意地描述了这类失效的主要机理。一方面由于 LHGR 增加引起的燃料芯块膨胀而导致的应力,另一方面存在碘这种活性腐蚀剂,它是燃料棒中产生的裂变产物。两者共同作用导致了应力腐蚀开裂(SCC)而失效。

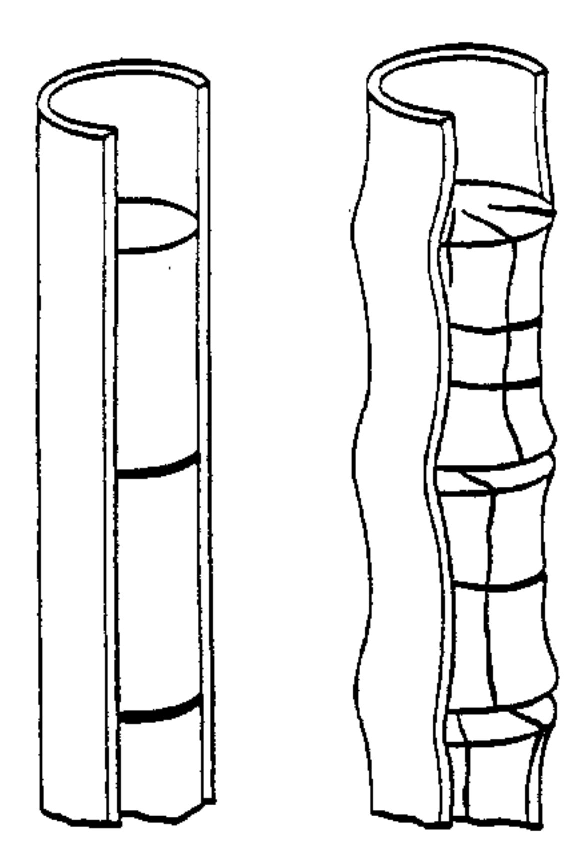


图 7-28 芯块在线功率增加时发生热膨胀而引起包壳应变(Levy,1974)

该问题的出现使得国际燃料学界制定了大的 R&D 计划。主要有两个目的:

・p. 43・

(1)为了实用的目的,根据对燃料棒的整体试验来分析设计参数:

各种设计和不同辐照历史的燃料棒在试验堆的辐照装置中进行考验。在接近于动力堆中所用的线功率(LHGR)下短时辐照后,按给定的速率增加辐照功率,然后根据它能承受 LHGR 变化而不失效的能力分析燃料棒的行为。这种试验提供了燃料棒最大允许功率

的信息，通常是以燃耗(BU)的函数来表示。对于未使用过的燃料棒，存在敞开的间隙可承受大的功率变化：最大功率水平一般约为 $50kW \cdot m^{-1}$。这个限值随 BU 上升达到 $20GW \cdot d \cdot t^{-1}$后而慢慢降低，那时使它稳定在 $40-45kW \cdot m^{-1}$范围。各种试验方法的例子以及所获得的结果在一系列的 IAEA 专家会议文集中可以找到，例如，IAEA(1982)。

(2) 为了了解机理和寻找补救办法，在实验室进行有关基础方面的分析工作：

分析工作集中在燃料包壳材料的 SCC 行为，在这里对这方面的问题进行更详细地讨论。

功率瞬间变化时，芯块发生热膨胀而产生应力。稳态运行时，冷却剂的压力引起包壳倒塌蠕变而与燃料芯块接触。此外，由于裂变产物引起低温燃料肿胀对间隙起到封闭作用。在 PWR 中这种状态可以需要 1—2 年，而在 BWR 中间隙保持开放的时间更长一些。

一旦间隙闭合，芯体尺寸的任何变化都会传递到包壳。对于通常从 $20—40kW \cdot m^{-1}$的标准功率变化时，中心温度的变化引起每 $10kW \cdot m^{-1}$大约 0.25%的热膨胀。这样高的应变足以产生接近于或大于屈服强度的应力(Porrot 等，1991)。燃料维持在高功率下运行时，应力水平达到屈服强度的一半至 2/3，并且存在腐蚀剂时，这就足以使裂纹萌生和传播，并导致燃料棒的失效。

· p. 44 ·

除碘(I)外，早期被怀疑为腐蚀剂的还有裂变产物铯(Cs)和镉(Cd)。这些元素以液态金属脆化机理导致 Zr 合金的晶间断裂。断裂表面形貌的特征是排除这类核素会引起 SCC 的主要理由。另一方面，Cs 的裂变产量比 I 高，碘在它与固态 CsI 相平衡的蒸汽压低，这就引起了在与应力状态的包壳发生相互作用时，是否可得到碘这种腐蚀剂的讨论。已证明由燃料棒内部裂变反冲物造成的强烈辐照分解，能使碘在它与 CsI 相平衡的有效压力提高到可以发生 SCC 的水平(Konashi，1984)。

为了了解锆合金的碘致 SCC 机理，在不同条件下对各种材料进行试验。最常见的试验是恒负荷试验，该试验中，用失效时间与碘介质中施加应力的关系表示；或是恒应变速率试验，在该试验中，分析由碘引起的延性降低(Brunisholtz 和 Lemaignan，1987)。观察到失效时间的缩短或应变的减少，而且已证明有几个参数是重要的：内表面状态、冶金状况以及材料的织构。

在 Pechs 等(1979)早期做的实验中，认识到基平面的取向相对于应力方向是关键的影响因素：将厚的 Zircaloy 合金板加工成管状试样，这样，围绕着该试验样品，可以得到织构角度不同的变化。在碘中试验后，发现裂纹密度强烈地与基平面的相对位向有关。当 c 平面是在裂纹生长方向时，裂纹的密度就高(图 7-29)。

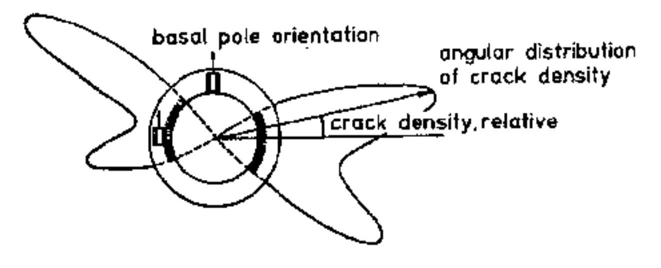


图 7-29　用板材加工成的管试样在碘 SCC 试验时形成的裂纹密度。(c)-平面的取向沿着圆周从径向变到切向。当裂纹能沿着 c 平面生长时，有利于它的扩展(Pechs 等，1979)

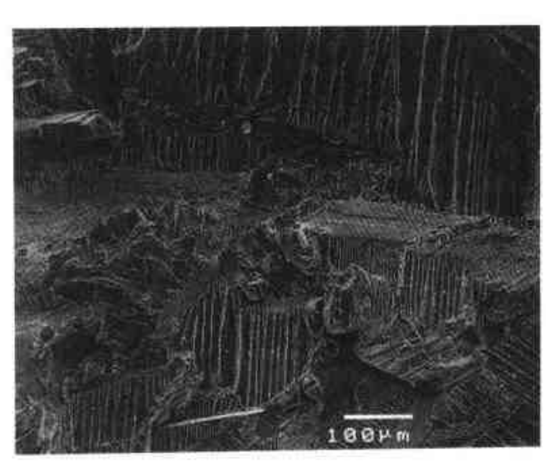


图 7-30　RX Zr 在碘中经 SCC 断开后的断裂表面。裂纹在基平面上以准解理方式生长。发生延性断裂的沟槽棱柱面连接了那些脆性区

为了解释那些结果以及断裂机理，分析了 SCC 断裂表面的形貌特征。图 7-30 是再结晶 Zircaloy 合金在碘介质中进行拉伸试验后的 SEM 照片。断口呈穿晶特征，而且主要是由大的穿晶准解理区域组成，这些区域是由塑性变形很明显的沟槽壁相互连接的 SCC 而引起断裂。准解理区域的结晶学分析表明，它们是由基平面组成，而沟槽壁是位于棱柱面上。SCC 断裂表面在基平面上的扩展由于碘的吸附而被加速，这是因为碘被吸附在这个平面上可使表面自由能大大降低的缘故(Hwang 和 Han，1989)。在延性断裂方式中，在主滑移系上发生的塑性变形成了沟槽壁，它们将不同的准解理面连接起来。

• p. 45 •

由于滑移与棱柱面垂直以及准解理与基平面垂直，因而塑性变形不能对减小这个平面上的张应力起作用。这样，基平面与作用张应力的相对取向是一个关键参数，而且织构的影响是显著的。恒应力和断裂力学试验确证了当 c 型平面与宏观裂纹表面趋向一致时，SCC 的敏感性增加(Knorr 和 Pelloux，1982)。对于包壳管，由于芯块膨胀引起的张应力就是周向应力，最佳的织构是在径向 c 方向具有最大的强度。图 7-31 说明用同一铸锭加工的一系列具有不同织构的包壳管在碘介质中对 SCC 的敏感性，从曲线中可看出，SCC 敏感性是 c 极最大强度和径向间夹角的函数(Schuster 和 Lemaignan，1992)。很明显，更多的基极与径向一致，则包壳对 SCC 的敏感性越小。发现 SCC 裂纹生长的应力强度因子(K_{ISCC})依赖于上述同样的参数。对 Zircaloy 合金板中不同方向的裂纹的测量，或对裂纹通过不同包壳壁扩展时的测量，得到 K_{ISCC} 在 3.5－6MPa • $m^{1/2}$ 的范围。当裂纹扩展方向上的 c 平面取向最集中时，K_{ISCC} 值最低。

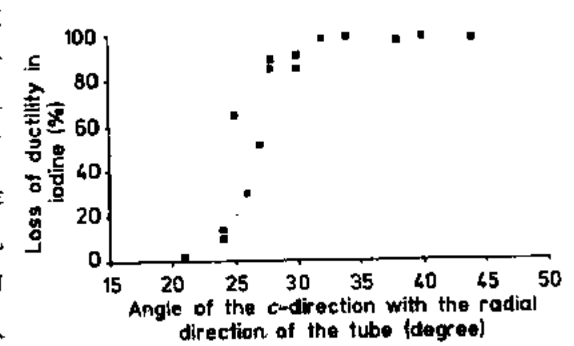


图 7-31　织构对碘中 SCC 敏感性的影响。用相同合金加工成不同织构的管材，发现径向织构更集中时，可减少对 I-SCC 的敏感性

由于测量的 SCC 裂纹生长速率很快，在 1 到 10μm • s^{-1} 范围，所以形核阶段是 SCC 寿期最长的部分(Brunisholtz 和 Lemaignan，1987)；它控制整个 SCC 行为。认为金属间沉淀相是碘腐蚀时裂纹萌生的优先位置(Kubo 等，1985)。晶粒间的沉淀相能阻碍晶界滑动，从而引起局部应力而加速裂纹形成。这是沉淀相与裂纹萌生相关的另一作用。由于 Zr 合金中起作用的滑移系有限，发现在塑性变形从一个晶粒到另一个晶粒时，存在大应变的不相容性，这是后一种机理所考虑的。由于在棱柱面系统上发生的塑性形变，不能使基面上形成裂纹的应力得到弛豫，这一事实说明那些不相容性是裂纹萌生的有效机制(Kubo 等，

1985)。

·p.46·

PCI问题的早期解决办法是降低功率变化速率，为的是在加载的时间里通过应力驰豫减小包壳的环向应力。虽然这种特殊的方法卓有成效，但缺点是损失了能量的利用率，这就推动了R&D工作，通过燃料设计获得解决办法。为了实用目的，找到了补救措施以避免PCI型失效，并进行了验证。在反应堆中最易出这种现象，已成功地发展了先进的包壳。对于CANDU反应堆，在不停堆换料时燃料束棒的调换会引起LHGR大的局部变化，所以“CANLBU”设计是在包壳内表面涂一层石墨(Wood和Kelm，1980)。对于BWR的“阻挡层”燃料棒是有一层再结晶的纯Zr内层，它是与母体Zircaloy合金一起进行Trex共挤压和冷轧，以获得完全冶金结合(Rosenbaum等，1987)。

7.4 挑　　战

在结束对核应用Zr合金行为目前认识的这篇综述时，列举一些公开的问题，这对更好地了解在特殊性能中涉及的物理机理也许是有意义的。的确，Zr合金的使用已证明具有好的工程效果，但对几种性能的来龙去脉仍然缺乏科学的认识。其中，有关形变、点缺陷和腐蚀的问题，可以作为进一步的基础研究。

· 由于Zr基体的高度各向异性，以及可作用的形变系统有限，热机械加工会产生如7.2.3.3节中所描述的织构。虽然在一定的热机械加工过程后获得织构是众所周知的，但对于新合金或者在加工中有较大变化时，要精确预测织构还是不可能的。加深对Zr合金形变的了解，可以集中在研究开动不同的剪切和孪生系统与温度、应力分布、合金成分和组织、辐照通量间的关系。对开动它们的临界切变应力的认识是非常有限的。如果测量精确，将可能对塑性变形或热处理时局部应变作出更好评价(例如，应变不相容性，局部晶体旋转，织构发展)。此外，冷加工位错与辐照缺陷的相互作用，通过开动新的滑移系，这也许是辐照后使应变各向异性减小的原因。这还需要研究。

关于堆内形变和长大现象，这是结构部件的限制设计因素之一。在$3\times10^{25}n\cdot m^{-2}$的通量辐照后，⟨*c*⟩型位错出现的原因以及它们对生长的影响仍然是一个未解决的问题，怀疑少数合金元素在稳定那些位错中的贡献。非常期望能对该过程进行详尽的了解。

·p.47·

· 在点缺陷方面，应当考虑固溶体中的合金元素和辐照引起的点缺陷。外来原子复杂的扩散行为，既可以置换方式也可作为间隙原子，这就导致了对溶质-缺陷相互作用有许多情形的猜测，如辐照引起的偏聚或加速扩散。关于点缺陷行为，目前的工作应该继续应用分子动力学计算含一个或几个原子的不同缺陷组态的形成和迁移能，以及获得有关点缺陷能和迁移率的实验数据。特别是扩散的各向异性对辐照生长和蠕变行为是一个重要参数。

· 关于腐蚀，虽然氧化锆的相变与转折之间的一般关系已经了解，但其机理的细节仍然需要确切地加以描述。尤其是合金元素的影响以及它们在Zr基体中的分布很重要。在辐照下局部腐蚀速率增加可能与β通量引起的局部辐照分解有关，但是仍然没有得到定量模型。同样，为了减少腐蚀时吸氢，应该更详细地研究这个过程，特别是氢通过氧化膜

的传输机理。

锆合金是唯一能与得到大量辐照数据的钢相提并论的合金，但是，由于 h.c.p.Zr 的各向异性以及合金元素的行为，它们的辐照行为比不锈钢的更为复杂。可获得的基本数据量的增加，使得对堆内行为的预测指日可待，这是根据对涉及到的过程有更根本的了解之后建立的机械模型，而不是来自经验关系。

7.5 致　　谢

本作者之一(ATM)是在 AECL/Chalk River 实验室时完成的这项工作，通过几位科学家的注释和评述使本综述更充实了，他们是：Vince Urbanic 和 Malcolm Griffiths，对原稿进行了仔细地修改；Rich Holt，Gavin Hood，Nick Christodoulou，以及 Robert Ploce 对各具体的章节做出了特别的贡献。

Cezus 的 Daniel Charquet，以及 Stoller 公司的 John Harbottle 也对原稿提供了注释。

作者真诚地感谢所有帮助过我的人。

7.6 参考文献

Abriata, J. P., Bolcich, J. C. (1982), *Bull. Alloy Phase Diagrams 3(1)*, 1710-1712.

Abriata, J. P., Garces, J., Versaci, R. (1986), *Bull. Alloy Phase Diagrams 7(2)*, 116-124.

Adamson, R. B. (1977), *ASTM-STP 633*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 326-343.

Arias, D., Abriata, J. P. (1986), *Bull. Alloy Phase Diagrams 7(3)*, 237-243.

Arias, D., Abriata, J. P. (1988), *Bull. Alloy Phase Diagrams 9(5)*, 597-604.

Armand, M., Givord, J. P., Tortil, P., Triollet, G. (1965), *Mém. Scient. Rev. Métall. 62*, 275-283.

Asada, T., Komoto, H., Chiba, N., Kasai, Y. (1991), *9th Int. Conf. Zr Nucl. Ind., Nov. 1990, Kobe, Japan: ASTM-STP 1132*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 99-118.

ASTM (1990), *Standard B 353.89*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test Mat.

Bacon, R. (1988), *J. Nucl. Mater. 159*, 176-189.

Baig, M. R., Messoloras, S., Stewart, R. J. (1989), *Rad. Effects 108*, 355-358.

Bangaru, N. V. (1985), *J. Nucl. Mater. 131*, 280-290.

Bhanumurthy, K., Kale, G. B., Khera, S. K. (1991), *J. Nucl. Mater. 185*, 208-213.

Billot, P., Beslu, P., Giordano, A., Thomazet, J. (1989), *8th Int. Conf. Zr Nucl. Ind., June 19-23, 1988, San Diego, CA: ASTM-STP 1023*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 165-184.

Boman, L. H., Kilp, G. R., Balfour, M. G., Schoenberger, G. (1991), *9th Int. Conf. Zr Nucl. Ind., Nov. 1990, Kobe, Japan: ASTM-STP 1132*, Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., poster session.

Bradbrook, J. S., Lorimer, G. W., Ridley, N. (1972), *J. Nucl. Mater. 42*, 142-160.

Bradley, E. R., Perkins, R. A. (1989), *Proc. Tech. Com. Meet. IAEA: Fundamental Aspects of Corrosion in Zr-Base Alloys in Water Reactor Environments, Sept. 11-15, 1989, Portland, OR*, pp. 101-106.

Brailsford, A. D., Bullough, R. (1972), *J. Nucl. Mater. 44*, 121-135.

Brunisholz, L., Lemaignan, C. (1987), *7th Int. Conf. Zr Nucl. Ind.: ASTM-STP 939*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 700-716.

Buckley, S. N. (1961), *Properties of Reactor Materials and the Effects of Irradiation Damage*: Litter, D. J. (Ed.). London: Butterworths, p. 443.

Buckley, S. N., Bullough, R., Hayns, M. R. (1980), *J. Nucl. Mater. 89*, 283-295.

Bullough, R., Willis, J. R. (1975), *Phil. Mag. 31*, 855-861.

Burgers, W. G. (1934), *Physica 1*, 534-546.

Burns, W. G., Moore, P. B. (1976), *Rad. Effects 30*, 233-242.

Buxton, G. V., Elliott, A. J. (1991), *Proc. JAIF Int. Conf. Water Chem. Nucl. Power Plants, Apr. 22-25, 1991, Fukui City, Japan.*

Carpenter, G. J. C., Northwood, D. O. (1975), *J. Nucl. Mater. 56*, 260-266.

Cann, C. D., So, C. B., Styles, R. C., Coleman, C. E. (1992), *Precipitation in Zr-2.5 Nb Enhanced by Proton Irradiation*, presented at: *Conf. Microstructural Evolution Metals During Irradiation, Muskoka, Canada, Sept.-Oct. 1992*. To be published in *J. Nucl. Mater.* (1993).

Causey, A. R., Holt, R. A., McEwen, S. R. (1984), *6th Int. Conf. Zr Nucl. Ind., June 28-July 1, 1982, Vancouver, Canada: ASTM-STP 824*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 269-288.

Charquet, D., Alheritière, E. (1985), *Proc. Workshop: Second Phase Particles in Zircaloys, Erlangen, F.R.G.* Kerntechnische Gesellschaft, pp. 5-11.

Charquet, D., Hahn, R., Ortlieb, E., Gros, J. P., Wadier, J. F. (1989a), *8th Int. Conf. Zr Nucl. Ind., June 19-23, 1988, San Diego, CA: ASTM-STP 1023*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 405-422.

Charquet, D., Tricot, R., Wadier, J. F. (1989b), *8th Int. Conf. Zr Nucl. Ind., June 19-23, 1988, San Diego, CA: ASTM-STP 1023*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 374-391.

Cheadle, B. A. (1975), *The Physical Metallurgy of Zr Alloys, CRNL Report*, 1208.

Cheadle, B. A., Alridge, S. A. (1973), *J. Nucl. Mater. 47*, 255-258.

Cheadle, B. A., Price, E. G. (1989), *IAEA Tech. Com. Meet. Exch. Operational Safety Exp. Heavy Water Reactors, Feb. 20-24, 1989, Vienna, Austria, AECL 9939.*

Cheadle, B. A., Coleman, C. E., Ambler, J. F. (1987), *7th Int. Conf. Zr Nucl. Ind., ASTM-STP 939*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 224-240.

Christodoulou, N., Causey, A. R., Woo, C. H., Klassen, R. J. (1992), *10th Conf. Zr Nucl. Ind., Philadelphia, PA, 1993: ASTM-STP 1175*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., submitted.

Clayton, J. C., Fischer, R. L. (1985), *Proc. ANS Topical Meet. Light Water Reactor Fuel Performance, Orlando, FL, April 21-24 1985*. La Grange Park, IL: ANS, pp. 3-1-3-5.

Coleman, C. E., Gilbert, R. W., Carpenter, G. J. C., Weatherly, G. C. (1981), in: *Phase Stability Under Irradiation, AIME Symp. Proc.*: Holland, J. R. et al. (Eds.). Metals Park, OH: Am. Inst. Mech. Eng.

Cox, B. (1968), *J. Nucl. Mater. 27*, 1-47.

Cox, B. (1969), *J. Nucl. Mater. 29*, 50-66.

Cox, B. (1989), *Proc. Tech. Com. Meet. IAEA: Fundamental Aspects of Corrosion in Zr Base Alloys in Water Reactor Environments, Sept. 11-15, 1989, Portland, OR*, pp. 167-173.

Cox, B. (1990), *J. Nucl. Mater. 172*, 249-292.

Cox, B., Roy, C. (1965), *The Use of Tritium as Tracer in Studies of Hydrogen Uptake by Zr Alloys, AECL-2159.*

David, G., Geschier, R., Roy, C. (1971), *J. Nucl. Mater. 38*, 329–339.
Dawson, C. W., Sass, S. L. (1970), *Met. Trans. 1*, 2225–2233.
Douglass, D. L. (1971), *The Metallurgy of Zirconium, Atomic Energy Review*, Vienna.
Farrell, K. (1980), *Rad. Eff. 53*, 175–194.
Faulkner, D., Woo, C. H. (1980), *J. Nucl. Mater. 90*, 307–316.
Fidleris, V. (1988), *J. Nucl. Mater. 159*, 22–42.
Franklin, D. G. (1982), *5th Int. Conf. Zr Nucl. Ind., Aug. 4–7, 1980, Boston, MA: ASTM-STP 754.* Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 235–267.
Franklin, D. G., Adamson, R. B. (1988), *J. Nucl. Mater. 159*, 12–22.
Franklin, D. G., Lang, P. (1991), *9th Int. Conf. Zr Nucl. Ind., Nov. 1990, Kobe, Japan: ASTM-STP 1132.* Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 3–32.
Fuse, M. (1985), *J. Nucl. Mater. 136*, 250–277.
Garzarolli, F., Stehle, H. (1986), *IAEA Symp. Improvements Water Reactors Fuel Tech. Utilization, Stockholm, Sweden: IAEA SM 288/24*, pp. 387–407.
Garzarolli, F., Seidel, H., Tricot, R., Gros, J. P. (1991), *9th Int. Conf. Zr Nucl. Ind., Nov. 1990, Kobe, Japan: ASTM-STP 1132.* Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 395–415.
Gilbert, R. W., Griffiths, M., Carpenter, G. J. C. (1985), *J. Nucl. Mater. 135*, 265–268.
Godlewski, J., Gros, J. P., Lambertin, M., Wadier, J. F., Weidinger, H. (1991), *9th Int. Conf. Zr Nucl. Ind., Nov. 1990, Kobe, Japan: ASTM-STP 1132.* Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 416–436.
Griffiths, M. (1988), *J. Nucl. Mater. 159*, 190–218.
Griffiths, M. (1989), *J. Nucl. Mater. 165*, 315–317.
Griffiths, M., Gilbert, R. W., Carpenter, G. J. C. (1987), *J. Nucl. Mater. 150*, 53–66.
Griffiths, M., Gilbert, R. W., Coleman, C. E. (1988), *J. Nucl. Mater. 159*, 405–416.
Griffiths, M., Gilbert, R. W., Fidleris, V. (1989), *ASTM-STP 1023.* Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 658–677.
Gros, J. P., Wadier, J. F. (1989), *Proc. Tech. Com. Meet. IAEA: Fundamental Aspects of Corrosion in Zr Base Alloys in Water Reactors Environments, Sept. 11–15, Portland, OR*, pp. 211–225.
Guibert, E. R., Duran, S. A., Bement, A. L. (1969), *ASTM-STP 456.* Philadelphia, PA: Am. Soc. Test Mat., pp. 210–226.
Harbottle, J. (1978), *Phil. Mag. 38*, 49.
Holt, R. A. (1988), *J. Nucl. Mater. 159*, 310–338.
Holt, R. A., Causey, A. R. (1987), *J. Nucl. Mater. 150*, 306–318.
Holt, R. A., Fleck, R. G. (1991), *9th Int. Conf. Zr Nucl. Ind., Nov. 1990, Kobe, Japan: ASTM-STP 1132.* Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 218–229.
Holt, R. A., Gilbert, R. W. (1983), *J. Nucl. Mater. 116*, 127–130.
Holt, R. A., Gilbert, R. W. (1986), *J. Nucl. Mater. 137*, 185–189.
Hood, G. M. (1988), *J. Nucl. Mater. 159*, 149–175.
Hood, G. M., Schultz, R. J. (1974), *Acta Met. 22*, 459–464.
Hood, G. M., Zou, H., Schultz, R. J., Roy, J. A., Jackman, J. A. (1992), *J. Nucl. Mater. 189*, 226–230.
Hwang, S. K., Han, H. T. (1989), *J. Nucl. Mater. 161*, 175–181.
IAEA (1982), *Specialist Meeting on Power Ramping and Cycling Behavior of Water Reactor Fuel, Sept. 8–9, Petten, Holland: IWGFPT/14.*
Ishigure, K., Takagi, J., Shiraishi, H. (1987), *Radiat. Phys. Chem. 29*, 195–199.
Isobe, T., Matsuo, Y. (1991), *9th Int. Conf. Zr Nucl. Ind., Nov. 1990, Kobe, Japan: ASTM-STP 1132.* Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 346–367.
Johnson, A. B. (1989), *IAEA Tech. Com. Meet.: Fundamental Aspects of Corrosion of Zb-base Alloys in Water Reactor Environments, Sept. 11–15, Portland, OR: IWGFPT/34*, pp. 107–119.
Jostsons, A., Kelly, P. M., Blake, R. G., Farrell, K. (1979), *Proc. 9th Symp. Effect Radiation on Materials: ASTM-STP 633.* Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 46–61.
Kai, J. J., Huang, W. L., Chou, H. Y. (1990), *J. Nucl. Mater. 170*, 193–209.
Kai, J. J., Tsai, C. H., Hsieh, W. F. (1992), *15th ASTM Int. Symp. Effects Irradiation Mater. ASTM-STP 1125.* Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 355–372.
Khatamian, D., Manchester, F. D. (1989), *J. Nucl. Mater. 166*, 300–306.
Kearns, J. J., Woods, C. R. (1966), *J. Nucl. Mater. 20*, 241–261.
King, A. D., Hood, G. M., Holt, R. A. (1991), *J. Nucl. Mater. 185*, 174–181.
Knorr, D., Pelloux, R. M. (1982), *Met. Trans. 13 A*, 73–83.
Konashi, K. (1984), *J. Nucl. Mater. 125*, 244–247.
Kubo, T., Wakashima, Y., Imahashi, H., Nagai (1985), *J. Nucl. Mater. 132*, 126–136.
Lemaignan, C. (1992), *J. Nucl. Mater. 187*, 122–130.
Levy, S. (1974), *Nucl. Eng. & Design 29*, 157–162.
Lloyd, L. T. (1963), *ANL 6591.*
Lucas, G., Pelloux, R. M. (1981), *Nucl. Tech. 53*, 46–57.
Lukas, S. R. (1988), *J. Nucl. Mater. 158*, 240–252.
Lustman, B., Kerze, F., (1955), *The Metallurgy of Zr.* New York: McGraw-Hill.
MacEwen, S. R., Faber, J. Jr., Turner, A. L. P. (1983), *Acta Metall. 5*, 657–676.
MacEwen, S. R., Christodoulou, N., Tome, C., Jackman, J., Holden, T. M., Faber, J. Jr., Hitterman, R. L. (1988), *8th Int. Conf. Text. Mat. (ICTOM 8):* Kallend, J. S., Gottstein, G. (Eds.). Warrandale, PA: Met. Soc, pp. 825–836.
Marlowe, M. O., Armijo, J. S., Cheng, B., Adamson, R. (1985), *Proc. ANS Top. Meet. Light Water Reactor Performance, April 21–24, Orlando, FL.* La

Grange Park, IL: ANS, pp. 3–73, 3–90.
Matsuo, Y. (1987), *J. Nucl. Sci. Tech. 24*, 111–119.
Matsuo, Y. (1989), *8th Int. Conf. Zr Nucl. Ind., June 19–23, 1988, San Diego, CA: ASTM-STP 1023*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 678–691.
Matthews, J. R., Finnis, M. W. (1988), *J. Nucl. Mater. 159*, 257–285.
McInteer, W. A., Baty, D. L., Stein, K. O. (1989), *8th Int. Conf. Zr Nucl. Ind., June 19–23, 1988, San Diego, CA: ASTM-STP 1023*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 621–640.
Miquet, A., Charquet, D., Michaut, C., Allibert, C. H. (1982), *J. Nucl. Mater. 105*, 142–148.
Morize, P. (1984), *Ann. Chim. Fr. 9*, 411–421.
Motta, A. T., Lemaignan, C. (1992), in: *Ordering and Disordering in Alloys:* Yavari, A. R. (Ed.). London: Elsevier Applied Science, pp. 255–275.
Motta, A. T., Olander, D. R., Machiels, A. J. (1989), *14th ASTM Int. Symp. Effects Irradiation Mater., ASTM STP 1046*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 457–469.
Motta, A. T., Olander, D. R. (1990), *Acta Metall. Mater. 38(11)*, 2175–2185.
Motta, A. T., Lefebvre, F., Lemaignan, C. (1991), *9th Int. Symp. Zr Nucl. Ind., Nov. 1990, Kobe, Japan: ASTM-STP 1132*. Philadelphia, PA. Am. Soc. Test. Mat., pp. 718–739.
Motta, A. T., Lemaignan, C., Olander, D. R. (1992), *15th ASTM Int. Symp. Effects Irradiation Mater., Nashville 1990, ASTM STP 1125*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 689–702.
Moulin, L., Reschke, S., Tenckhoff, E. (1984a), *6th Int. Conf. Zr Nucl. Ind., June 28–July 1, 1982, Vancouver, Canada: ASTM-STP 824*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 225–243.
Moulin, L., Thouvenin, JP., Brun, P. (1984b), *6th Int. Conf. Zr Nucl. Ind., June 28–July 1, 1982, Vancouver, Canada: ASTM-STP 824*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 37–44.
Murthy, K. L., Adams, B. L. (1985), *Mater. Sci. Eng. 70*, 169–180.
Nash, P., Jayanth, C. S. (1984), *Bull. Alloy Phase Diagrams 5(2)*, 1777–1779.
Nikulina, A. V., Markelov, V. A., Peregud, M. M., Voevodin, V. N., Panchenko, V. L., Kobylyansky, G. P. (1993), *3rd Int. Conf. Evolution of Microstructure in Metals During Irradiation, Muskoka, Canada, Sept.–Oct. 1992*, to be published in the *J. Nucl. Mater.*
Northwood, D. O., Gilbert, R. W., Bahlen, L. E., Kelly, P. M., Blake, R. G., Jostsons, A., Madden, P. K., Faulkner, D., Bell, W., Adamson, R. B. (1979), *J. Nucl. Mater. 79*, 379–394.
Olander, D. R. (1976), *Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements, TID-26711-P1*. Springfield, VA: National Technical Information Service.
Parsons, J. R., Hoelke, C. W. (1989), *14th ASTM Int. Symp. Effect Irradiation Mater., ASTM STP 1046*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 689–702.
Pêcheur, D., Lefebvre, F., Motta, A. T., Lemaignan, C., Wadier, J. F. (1992), *J. Nucl. Mater. 189*, 318–332.
Peehs, M., Stehle, H., Steinberg, E. (1979), *4th Int. Conf. Zr Nucl. Ind.: ASTM-STP 681*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 244–260.
Ploc, R. A. (1983), *J. Nucl. Mater. 113*, 75–80.
Porrot, E., Eminet, G., Baudusseau, C., Lemaignan, C. (1991), *IAEA Tech. Com. Meet. Post Irrad. Eval. Techn. Reactor Fuel, Sept. 11–14, 1990, Workington, England: IWGFPT/37*, pp. 77–82.
Price, E. G., Richinson, P. J. (1978), *AECL 6345*.
Ramasubramanian, N. (1989), *Proc. Tech. Com. Meet. IAEA: Fundamental Aspects of Corrosion in Zr Base Alloys in Water Reactors Environments, Sept. 11–15, Portland, OR: IWGFPT/34*, pp. 36–44.
Ramasubramanian, N. (1991), *9th Int. Conf. Zr Nucl. Ind., Nov. 1990, Kobe, Japan: ASTM-STP 1132*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 613–623.
Rogerson, A. (1988), *J. Nucl. Mater. 159*, 43–61.
Rosenbaum, H., Lewis, J. E. (1977), *J. Nucl. Mater. 67*, 237–282.
Rosenbaum, H., Davis, J. H., Pon, J. Q. (1966), *GEAP 5100-5*.
Rosenbaum, H., Rand, R. A., Tucker, R. P., Cheng, B., Adamson, R. B., Davies, J. H., Armijo, J. S., Wiesner, S. B. (1987), *7th Int. Conf. Zr Nucl. Ind.: ASTM-STP 939*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 675–699.
Sayers, C. M. (1987), *J. Nucl. Mater. 144*, 211–213.
Schemel, J. H. (1977), *ASTM Manual on Zirconium and Hafnium: ASTM-STP 639*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat.
Schemel, J. H. (1987), *7th Int. Conf. Zr Nucl. Ind.: ASTM-STP 939*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 243–256.
Schuster, I., Lemaignan, C. (1992), *J. Nucl. Mater. 189*, 157–166.
Shaltiel, D., Jacob, I., Davidov, D. (1976), *J. Less. Comm. Met. 53*, 117–131.
Simpson, L. A., Chow, C. K. (1987), *7th Int. Conf. Zr Nucl. Ind.: ASTM-STP 939*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 579–596.
Smith, T. (1969), *J. Electrochem. Soc. 112*, 560–567.
Stephen, W. W. (1984), *6th Int. Conf. Zr Nucl. Ind., June 28–July 1, 1982, Vancouver, Canada: ASTM-STP 824*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 5–36.
Tenckhoff, E. (1978), *Met. Trans. 9A*, 1401–1412.
Tenckhoff, E. (1988), *Deformation Mechanisms, Texture and Anisotropy in Zirconium and Zircaloys: ASTM-STP 966*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat.
Tricot, R. (1989), *Matériaux et Techniques, Avril–Mai*, 1–32.
Tricot, R. (1990), *Rev. Gén. Nucl. Jan.–Fév.*, 8–20.
Urbanic, V. F., Warr, B. D., Manolescu, A., Chow, C. K., Shanahan, M. W. (1989), *8th Int. Conf. Zr Nucl. Ind., San Diego, CA, June 1988, ASTM STP 1023*, 20–34.
Wadekar, S., Banerjee, S., Raman, V. V., Asundi, M. K. (1991), *9th Int. Conf. Zr Nucl. Ind., Nov.*

1990, Kobe, Japan: ASTM-STP 1132. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 140–155.
Warr, B. D., Elmoselhi, M. B., Brenenstuhl, A., Lichtenberger, P. C., Newcomb, S. B., McIntyre, N. S. (1991), *9th Int. Conf. Zr Nucl. Ind., Nov. 1990, Kobe, Japan: ASTM-STP 1132*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 740–757.
Weatherly, G. C. (1981), *Acta Metall. 29*, 501–512.
Wiedersich, H. (1972), *Rad. Effects 12*, 111–125.
Williams, C. D., Gilbert, R. W. (1966), *J. Nucl. Mater. 18*, 161–166.
Woo, C. H. (1979), *ASTM-STP 683*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 640–655.
Woo, C. H. (1984), *J. Nucl. Mater. 120*, pp. 55ff.
Woo, C. H. (1988), *J. Nucl. Mater. 159*, 237–256.
Woo, C. H., Singh, B. N. (1992), *Phil. Mag. A 65*, 889–912.
Woo, C. H., Causey, A. R., Holt, R. A. (1990), invited paper in: *Diffusion and Defect Solid State Data*, in press.
Woo, C. H., Holt, R. A., Griffiths, M. (1992), in: *Materials Modeling from theory to Technology*. Bristol: Institute of Physics Publications, pp. 55–60.
Woo, O. T., Carpenter, G. J. C. (1987), *J. Nucl. Mater. 159*, 397–404.
Wood, J. C., Kelm, J. R. (1980), *IAEA Spec. Meet on: Pellet Cladding Interaction in Water Reactors, Risø, Denmark: IWGFPT/8*.
Yang, W. J. S. (1989), *14th Int. Symp. Effects Rad. Mater., 1988 Andover, MA: ASTM-STP 1046*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 442–456.
Yang, W. J. S., Tucker, R. P., Cheng, B., Adamson, R. B. (1986), *J. Nucl. Mater. 138*, 185–195.
Zee, R. H., Rogerson, A., Carpenter, G. J. C., Watters, J. (1984), *J. Nucl. Mater. 120*, 223–229.
Zhou, H. (1992), Chalk River, unpublished results.
Zuzek, E., Abriata, J. P., San Martin, A., Manchester, F. D. (1990), *Bull. Alloy Phase Diagrams 11(4)*, 385–395.

一般阅读资料

ASTM-STP series of conferences on Zr in the nuclear industry nos. 1 to 9. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat.
Cheadle, B. A. (1975), *The Physical Metallurgy of Zr Alloys, CNRL Report*, 1208.
Conferences on microstructural evolution under irradiation: *Journal of Nuclear Materials 90* (1980) and *159* (1988).
Douglass, D. L. (1971), *The Metallurgy of Zirconium, Atomic Energy Review*, Vienna.
Tenckhoff, E. (1978), *Met. Trans. 9 A*, 1401–1412.

8 结构材料

Wolfgang Dietz

Siemens AG. Power Generation Group, KWU, Bergisch Gladbach,

Federal Republic of Germany

(盛钟琦 译 周邦新 校)

目 录

符号与缩语表

a	裂纹长度
A	拉伸试验中断裂时的总延伸率
C	常数
C_x	钢中 X 的成分，X=C，Cr，Nb，…
$C(t)$，C_t，$C^*(t)$	用于蠕变裂纹生长速率的应力强度裂纹尖端参数（见 ASTM 1457-92）
C_v	Charpy V 型缺口冲击能
CVN	Charpy V 型缺口冲击能≅C_v
E	能量
J	J 积分，允许裂纹生长的断裂抗力参数
J_c	裂纹萌生的 J 积分
J_{Ic}	裂纹萌生的 J 积分（ASTM E813-88）
J_R	根据 J 来描述裂纹生长抗力的材料性能
K	取决于材料的参数
K_Q	不满足 ASTM E399-83 全部 K_{IC}要求的平面应变断裂韧性
K_{IC}	由 ASTM 标准 E399-83 所规定的平面应变断裂韧性
K_{IR}	铁素体合金断裂韧性的下限参考曲线
ΔK	FCG 中应力强度因子范围
N	循环次数
N_f	直到破坏的循环次数
p_m	主应力
Q	激活能
R	气体常数
R	断裂力学的 R 曲线
R_m	极限拉伸强度
$R_{p0.2}$	屈服强度
RT_{NDT}	零延性转变参考温度
s_m，s_t	分别为短时间及长时间下的许用应力
T	绝对温度
t	时间
t_i	开始开裂时间
T_{NDT}	零延性转变温度
ΔT_{41J}	对应于 41J 的转变温度移动值
Δ(DBTT)	延脆性转变温度移动值
ε	应变
$\dot{\varepsilon}$	应变速率
$\Delta\varepsilon_t$	总应变范围
$\Delta\varepsilon_{el}$，$\Delta\varepsilon_{inel}$	分别为弹性及非弹性应变的变化值

σ	应力
σ_R	断裂强度
σ_t	环向应力
$\sigma_{0.1\%}$	0.1%应变时的应力
$\Delta\sigma_y$	屈服强度增量
Φ	中子注量率
Φ_t	中子注量
AFCNE	法国核电容器材料设计与制造准则协会
AFNOR	法国标准
AGR	先进型气冷堆
AISI	美国钢铁学会
APFIM	原子探针场离子显微术
appm	百万分之一原子比
ASM	美国材料学会
ASME	美国机械工程师学会
ASTM	美国材料试验学会
AVR	德国研究试验高温堆
AVT	全挥发处理
BMI	德国内务部
BMU	德国环境部
BNES	英国核能协会
BN600	俄国改进型原型快增殖堆 FBR
BOL	寿期的开始
BPHW	沸腾加压重水堆
BPV	锅炉和压力容器
BWR	沸水堆
Candu	加拿大重水铀堆
CCG	蠕变裂纹生长
CF	腐蚀疲劳
CFR	联邦规则法规
CG	裂纹生长
CVN	Charpy V 型缺口
DBTT	延脆性转变温度
DFR	英国 Dounreay 快堆
DIN	德国工业标准
dpa	原子离位损伤
EAC	环境增强开裂
EBW	电子束焊
EC	涡流

EFPD	等价满功率日
EFR	欧洲快堆
EGF	欧洲断裂研究组
EOL	寿期的结束
EPRI	电力研究所
ESD	电火花沉积
ETR	实验用试验堆
FATT	断口形貌转变温度
FBR	快增殖堆
FCG	疲劳裂纹生长
FFTF	快注量率试验装置，美国 Hanford
FSV	Fort St. Vrain 堆
GMAW	气体保护金属极电弧焊
GNB	核容器协会
GTAW	气体钨极电弧焊
HAZ	热影响区
HCF	高周疲劳
HFBR	高注量率束堆
HFIR	高注量率同位素堆
HFR	高注量率堆
HIC	氢致开裂
HISCC	氢致应力腐蚀开裂
HRC	洛氏硬度
HTGR	高温气冷堆
HTR	高温堆
HV	维氏硬度
HWC	氢的水化学
IAEA	国际原子能机构
IASCC	辐照增强应力腐蚀开裂
ICPVT	压力容器技术国际会议
ID	内径
IGA	晶间腐蚀
IGSCC	晶间应力腐蚀开裂
IHX	中间热交换器
ISI	在役检查
ISO	国际标准机构
KNK	KNK 堆
KTA	核工程委员会
KWU	电站联盟

LBB	破裂前渗漏
LC	低碳
LCF	低周疲劳
LMR	液态金属反应堆
LWR	轻水堆
MA	工业退火
MHTGR	模块式高温气冷堆
MITI	日本研究机构
MMA	手工金属极电弧
MMAW	手工金属极电弧焊
NACE	美国全国腐蚀工程师协会
NDE	无损检验
NDT(T)	零延性转变温度
NPD	核电示范堆
NPP	核电站
NRC	核管会
NUREG	核管会报告集
ORE	职业辐照剂量
PFR	英国原型快堆
PHWR	加压重水堆
PHX	法国凤凰原型快增殖堆
PNP	HTGR 反应堆设计计划阶段
ppb	十亿分之一
ppm	百万分之一
PWHT	焊后热处理
PWR	压水堆
PWSCC	一回路水应力腐蚀开裂
QA	质量保证
Q/T	淬火和回火
RCC	设计和建造准则
RCC-M	RCC 部分:PWR 核岛机械组件的设计和建造准则
RCC-MR	RCC 部分:FBR 法规
rem	雷姆,人体伦琴当量
RPV	反应堆压力容器
RR	研究堆
RSK	反应堆安全委员会
SAW	埋弧焊
SCC	应力腐蚀开裂
SG	蒸汽发生器

SGHWR	蒸汽发生器重水堆
SICC	应变诱发腐蚀开裂
SMAW	气体保护金属极电弧焊
SMIRT	反应堆技术中的结构力学
S-N	应力(循环振幅)对循环次数
SNR-300	钠冷快堆,德国原型 FBR
SPX	法国超凤凰 FBR 核电站
SS	不锈钢
SSRT	慢应变速率试验
TE	热脆
TEM	透射电子显微术
THTR	钍高温堆
TIG	钨极惰性气体焊
TRD	压力容器技术规程
TT	热处理
UNS	美国钢的统一数字系统
USE	冲击试验的上平台能量
UT	超声试验
VCD	真空碳脱氧
VdTUV	德国技术监督协会
vpm	百万分之一体积比
VPN	维氏压入值
WAK	Karlsruhe 回收厂
WAW	Wackersdorf 回收厂
WRC	焊接研究委员会
YS	屈服强度

· p. 61 ·

8.1 绪　言

核反应堆的发展从其一开始就包含了材料的开发与优化。新的热传导条件及特殊的环境状况(辐照或冷却剂)要求所用材料必须能适合于这种新的应用。一般而言,要对这些材料进行优化来满足新的应用条件,如果出现了明显的严重问题还要开发新的材料。

过去的25年中强化材料计划的另一个原因是核系统比常规电站有更高的安全要求。对安全日益增长的关注推动了严格的新设计标准的发展,其目的是保证在异常载荷(地震、飞机失事、管道破裂、冷却剂化学状况等等)条件下的结构完整性。许多情况下并没有现成的数据可用于这些要求,传统的材料试验方法也必须予以修改。建立用于这些要求的数据是一项持续的任务。

在核工业的法规、标准及质量控制中"材料"起着重要的作用。与材料有关的充分可追溯性、编制文件和质保活动在核工业中尤其重要。从制造、堆运行及研究发展活动到法规、标准及工业技术要求的"反馈"不断向冶金学家提出要求。所以材料的优化工作必然是一个持续发展的过程。

不久,第一代商用核电站(NPP)就要达到其设计寿期了。把现有核电站的寿命延长到40年以上的最近想法表明,如材料的疲劳和脆性等课题是属于与堆部件老化有关的主要问题。

由于设备内所包含的高放射性而带来的安全性方面的要求,在燃料循环中对部件(运输容器、后处理或燃料元件贮存单元)的结构材料也必须予以仔细考虑。在安放后容器中的核废料一定要与周围环境相隔离,其时间为100－1000年。

总之,对核工艺的应用来说必须考虑的是大范围的"结构材料"问题,由于在申请许可证的过程中以及在使用中,"变革"可能会产生风险,而过去基于材料"演变"的长期经验已成为一个有用的设计概念。

在下面各节中要评述现在用于各种反应堆系统中的结构材料,还要讨论材料是如何来满足设计要求的。更多的是偏重于工艺而不是材料科学。

对每种反应堆类型都将描述热传导系统中的主要部件,包括对材料的主要设计要求。还要讲述主要材料在各种环境和载荷条件下的行为如何。由于在众多的环境条件下材料中出现了大量的材料科学现象,对各种现象及基本机理不可能作详尽的探讨。今天利用这些现象的关键词系统来寻找最近发表的科技资料时,公开的数据库是一个有价值的工具(Westrum 和 Gläeser,1992)。

· p. 62 ·

本章还打算指出与各类核反应堆有关的各种材料问题。在过去的20年间,是以特定的环境、应用和设计要求来选择材料及进行其优化的("适应于目的")。所以,基于性质或材料范畴的分类是第二位的。

在详细讨论核电站材料之前,先对法规和标准作简短的评述是有益的。下节就是这一内容。

8.2 法规、标准和质保

8.2.1 法规和标准

工业产品的法规和标准是为在官方、用户和制造厂之间建立清楚而又满意的关系的基本条件。通常是在用户技术要求中由有关规章内容给出对电站的设计要求。核工业材料工艺方面的工程师必须熟悉法规、标准以及工业实际中所涉及材料问题方式上的基本特点。下面的内容只应当用作指南。

各国各种机构已颁布了种种法规、标准、设计导则等(见一般读物及8.11节)。

美国机械工程师协会(ASME)颁布了锅炉和压力容器法规(BPV法规),其内包含了各种技术章节。包括核部件建造规则(第3节)以及在役检查规则(ISI,第6节)的ASME法规,作为强制性规定而用于美国核电站的部件。对常规压力容器和管道的规定见其它各节。

ASME法规的依据是美国材料试验协会(ASTM)对试验和材料的技术要求。核管会(NRC)是通过联邦规则法规(CFR)来颁布核规则的管理机构,例如10 CFR 50就是关于申请许可证程序的规则。核管会发布有关安全性研究等的文件,向工业界、政府和公众通告核电站的潜在问题。对结构材料有影响的核管会文件是NRC管理导则或"NUREG"报告。

今天美国的管理要求保证了核电站许可证有40年的固定期限。电力部门打算把一些电站的寿期延长20年。ASME法规在作了一些修改后也为其它许多有核电站运行的国家所采用。

在德国核电站建造及运行的法规、标准和规则已由与核电工程有关的法律及技术机构所规定。过去主要的文件是由内务部(BMI)颁布的,现在则由环保部(BMU)和反应堆安全委员会(RSK)颁布,前者如颁布核电站安全标准,后者颁布的轻水堆RSK导则中包含对设计条件及材料的总体要求。

·p.63·

例如,KTA安全标准涉及了德国压力容器工艺的常规标准(DIN、TRD等),它包含了如对材料选择、制造工序、试验程序、修理,还有各种产品形式或在役检查的文件编制的详细要求。德国的核电站法规和标准是专门针对轻水堆系统的。

在法国对核电站设计、建造、运行和维护的要求方面的规则已由官方在法规系统中所规定。它们已在法规系统中执行。作为全法RCC法规系统的一部分,RCC-M包括了压水堆(PWR)核岛机械部件的设计和建造规则(RCC-M,见一般读物)。制定RCC-M时有意使其结构与ASME法规第3节相类似。

RCC-MR法规是关于快增殖堆部件的,很大程度上它是超凤凰堆建造实践的一张"快照"。两个法规有着相同的总体结构。

在日本商用轻水堆设计和建造的依据是日本法定结构设计法规"MITI501通告"。对于日本原型快增殖堆(FBR)"文殊"堆发展了一个专用法规,其名称是"用于原型FBR第一类部件的高温结构设计导则"(Okabayashi等,1988)。

各种法规和标准之间等价钢号的确定就需要详细地比较合金化学成分、工序、性能要求及试验程序。下面各节中所指出的等价牌号提供了指南以确定其它法规系统或国家的

最接近的标准。不同国家所用牌号的写法并不相同。每个国家的有关机构都提供工具(如"key to steels", Wegst, 1989)以便为常用的国内标准找到一个最接近的国际标准。

在欧洲现在正由欧洲标准委员会采取行动以协调材料标准和技术要求(Clarke, 1990)。

8.2.2 核工业内的质保

非核工业中成功的工程是由于熟练的技术和经验,再加上制造时的质量控制与运行时方便的检查和维护。非核部件的破坏一般并不危害公众的健康和安全。由于在核电站工程中存在潜在的危险,故所有阶段都要求有较高的质保(QA)标准,以保证整个寿期内的结构完整性,并尽量减少部件的修理和更换。

一个大型 PWR 机组核电站部件的建造有着 10^6 条以上的质量要求(knodler, 1980),为此必须进行种种质量控制,如化学分析、拉伸试验、冲击试验、硬度和金相检查。其中一些要求如韧性值或临界裂纹尺寸,是直接与部件的安全评估相联系的。所以必须对检查程序及设备的操作人员进行资格评审。材料、工序及程序必须有充分可追溯性的文件,以便由独立系统的检查人员来监督。

所有这些工作都要求技术部门和整个工程管理部门有一个系统的质保意识。所有国家都为核电站规定了质保要求(有一篇欧洲实践的评述文献,见 Nucl. Europe(1986))。与非核工业相比,核电站的质保费用要高得多,这一费用取决于部件安全(质量)等级的细节。

· p. 64 ·

美国核管会文件 10CFR Part 50,附录 B 中提出了对美国核电站质保工作的要求,它和 IAEA 实用法规 50-C-QA 一起影响了全世界质量管理工作的开展。最近颁布了通用质保标准 ISO 9000—9004,它也将在更大范围上对非核工艺中的质保活动产生影响。

结构材料的质保主要包含在质保大纲的执行中:如设计检查(采用合格的材料和工序)、制造(技术要求、材料的破坏试验及无损试验)以及核电站运行时的在役检查。最近的标准规定了进行试验实验室的技术资格,请予注意(如见欧洲标准 EN 45001)。

对于设计阶段、制造过程、在役检查及维护修理活动时的结构完整性评估来说,焊件无损检查(NDE)的作用特别重要,它要求焊接设计师、冶金学家、焊接工程师和无损检查人员多方面的合作。焊接检查 NDE 技术的简述见表 8-1。

表 8-1 焊件检查的 NDE 技术

缺陷类型 检查技术	目标	液体渗透	磁粉	X 射线照相	超声	涡流
表面缺陷	●	●	●		●	●
表层缺陷<3mm			●	●	●	●
内部缺陷				●	●	
冶金缺陷[a,b]						●
尺寸	●			●	●	

a 硬度的偏差,金相组织、合金成分及织构等的变化。b 用复型技术研究显微组织。

所有这些技术特别敏感于缺陷尺寸及其特征,还有合金的类型及其显微组织(见一般

读物)。对于奥氏体焊接的超声试验还有一些开发工作,它们之所以必须是为了把试验程序和标准引入法规。今天一个总的趋势是利用数据采集及处理技术而实现安全自动的试验和评定。

8.3 水冷堆材料

8.3.1 轻水堆(LWR)系统简述

对所有这类实际建成的核电站来说,水冷堆中核裂变所产生的热靠水从堆芯中引出,然后由水-蒸汽的热力学过程转化为电。

· p. 65 ·

由于冷却剂/慢化剂、堆芯结构材料以及燃料类型(裂变同位素)的选择,水冷堆的裂变过程主要是由热中子引起的。因此,必须在这样的工作条件下(水冷却剂,热中子谱)考虑堆芯及近芯区结构材料的行为。

现在设计的水冷堆主要是轻水(即指正常的水)堆,它占全世界正运行反应堆(32 个国家中共约 430 座)的 80%以上。建造的轻水堆有两种不同的类型:压水堆(PWR)和沸水堆(BWR)。目前还有一些尚处于规划阶段的设计新概念,在某些特征上可能与下面要讲到的标准类型有所不同。

今天大多数核电站采用 PWR 设计。所以下述材料问题主要是针对 PWR 的。典型的大型 PWR/BWR 电站(1300 兆瓦电功率)的设计特性列在表 8-2 中。

表 8-2 PWR 和 BWR(1300 兆瓦电功率)热交换系统的设计特性(Kessler,1983)

	PWR	BWR
1. 回路系统		
堆芯入口温度(℃)	292	216
堆芯出口温度	326	285
压力	158	68
冷却剂流速	18 800	13 100
2. 供汽系统		
蒸汽压力	68	70
蒸汽温度	285	286
产汽率	2 000	2 000

· p. 66 ·

所有压水堆运行的基本原理都是类似的,但不同制造厂的设计细节有所不同。图 8-1 表明了热交换系统的主要特点。热量从反应堆压力容器(RPV)中的堆芯(2)传到一回路系统。由冷却剂泵(1)使水在高压(158bar)下循环。水在堆芯中从 292℃加热到 326℃。热量在蒸汽发生器(3)中传给了二回路系统,在这里就产生了 68bar,285℃的蒸汽。蒸汽驱动了汽轮机(5)和发电机(6)。汽轮机排出的蒸汽在冷凝器(7)中凝聚。然后冷凝了的水再

由给水泵(9)泵回蒸汽发生器(SG)。进入冷凝器的废热通过不同路径(冷却塔及江河、海水)排入周围环境中去。

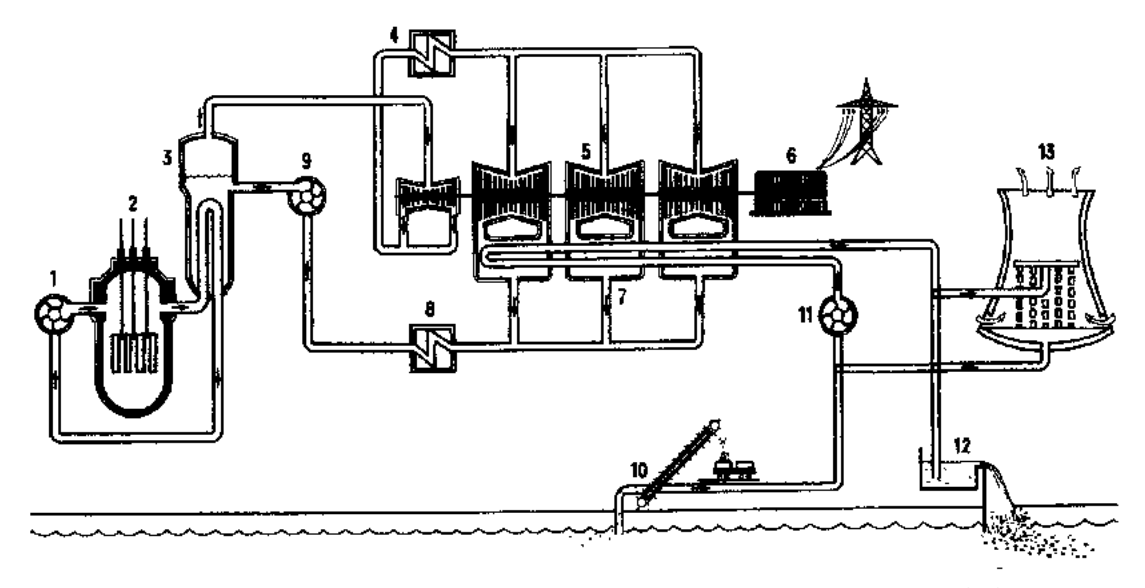


图 8-1　压水堆电站的工作原理设计图(Siemens/KWU)。(1)冷却剂主泵;(2)压水堆;(3)蒸汽发生器;(4)汽水分离器和再热器;(5)汽轮机;(6)发电机;(7)冷凝器;(8)预热器;(9)给水泵;(10)冷却水纯化系统;(11)冷却水泵;(12)溢流池;(13)冷却塔

表 8-3 所列的 1300 兆瓦电功率(≈3765 兆瓦热功率)反应堆的技术数据提供了材料工艺所关心的更多资料。

今天许多制造厂生产的 BWR 在其基本设计特性上几乎完全相同。在直接循环的 BWR 中(见图 8-2),供给汽轮机-发电机系统的蒸汽是由沸腾过程直接在堆芯中产生的,饱和蒸汽从反应堆压力容器直接流入汽轮机-发电机系统。水从冷疑器直接泵回堆芯。

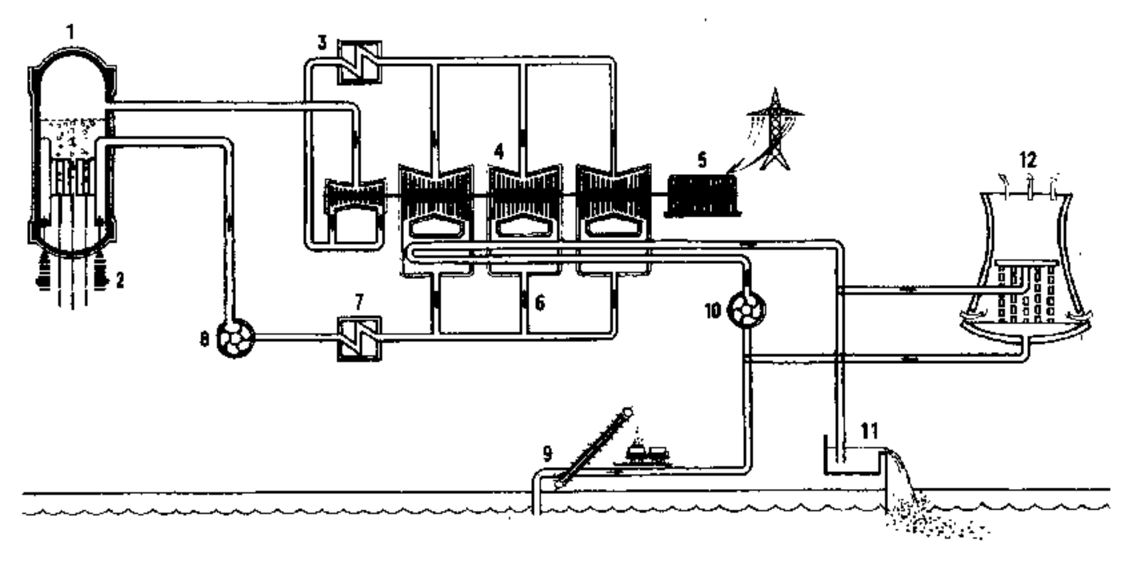


图 8-2　沸水堆电站的工作原理设计图(Siemens/KWU)。(1)沸水堆;(2)再循环泵;(3)蒸汽发生器;(4)汽轮机;(5)发电机;(6)冷凝器;(7)预热器;(8)给水泵;(9)冷却水纯化系统;(10)冷却水泵;(11)溢流池;(12)冷却塔

表 8-3　1300兆瓦电功率(3780兆瓦热功率)PWR的技术数据(Siemens/KWU-Konvoi)

燃料组件数	193
控制组件数	61
反应堆冷却剂回路	4
冷却剂总流速	17 672kg/s
反应堆压力容器	
圆筒形壳体直径	5 000mm
圆筒形壳体壁厚	250mm
总高度	12 362mm
无堆内构件的重量	507 000 kg
材料:带有奥氏体堆焊层	20 MnMoNi 55
(约5mm)的铁素体钢	X6 CrNiNb 1810
主冷却剂管道	
(直径/壁厚)	750/52mm
蒸汽发生器	
管板外径	3 670mm
总高度	21 500mm
无水时的重量	430 000kg
管子的传热面积	5 400m²
管子材料	Alloy 800(mod)
钢安全壳	
直径	56m
壁厚	38mm

气水分离器和干燥器位于堆芯之上,这使热传导状况比PWR更为复杂。PWR与BWR另一个差别就是,BWR系统中直接把带有放射性的水传给汽轮机-发电机系统(见下面的腐蚀各节)。

· p. 67 ·

随着现有核电站的老化以及许多国家对新电站建造的严格限制,核电站的寿期成了一个越来越重要的问题。美国曾正式规定核电站的在役寿期是40年(相当于32个满功率年),现在必须从法律上作出新的规定。关于延长电站寿期的强化研究纲要已经开始实施,还定期提交其结果(如Int. J. Pressure Vessel Piping,1992)。德国按设计技术要求所建造的核电站保证满功率运行的在役寿期为32年,但还需要从法律上升级到完善状态。1988年曾引入了10年安全性再评估,它类似于法国及比利时的周期性再评估。必须对材料数据及材料在堆环境中因老化和腐蚀引起的降级可能作出评估。由于在役检查时用NDE来探测开裂结构,临界裂纹尺寸及断裂力学的应用对这样的再评估是很重要的。腐蚀评定的一个重要参数是水化学,这将在下面考虑。

8.3.2 轻水堆的水化学

轻水堆的水必须完成热交换系统中的工作要求，而在堆芯区中又必须用作慢化剂(也见本卷第5章)。这些系统中所用的材料必须与水化学相容。过去曾发现，水化学对LWR结构材料的选择及行为来说也是非常重要的，它对热交换系统中满意的材料性能来说也是一个重要参数。由于环境状况在LWR中的重要性，下面各节对与材料有关的问题作了综述(进一步内容见Heitmann(1986)及“LWR材料的环境降级”或“水化学”的会议文集)。

8.3.2.1 PWR一回路的水化学

为了避免相容性问题，要优化PWR一回路系统的水化学：

(1) 使材料的金属释放速率减到最小；

(2) 抑制局部或选择性腐蚀，包括应力腐蚀开裂及晶间腐蚀；

(3) 使由腐蚀产物转移和沉积引起的一回路系统的污染减到最小；

(4) 尽可能防止腐蚀产物沉积在热交换器表面上、特别是燃料棒上。

• p. 68 •

在实现这些要求时应当记住奥氏体不锈钢、锆合金、镍基合金或铁素体不锈钢是一回路系统所用的材料。所以必须兼顾到它们的水化学要求。

表8-4给出了典型的水化学要求。应当提及不同堆设计人员、运行人员或使用机构的准则之间在水化学技术要求的细节上是有差别的。

下面是关于表8-4的说明：

表8-4 水化学(典型值)(mg/kgH_2O)

	PWC[b]	FW[c]	BWR[d]
锂[^7Li]			
氢氧化物	0.2—2		
氢	1—4		
氧	<0.005	<0.02	0.01—0.20
氯化物	<0.2	(<0.1)[e]	(<0.1)[f]
联氨		>0.020	
二氧化硅		<4	
铜			<0.002
>0.45μm的铁粒子		0.02	<0.01
25℃时的电导率(μS/cm)		<0.02	<0.08
25℃时的pH值		>9.5	g

a 数据来自工业化学Ullman大会，Nucl. Technol. (1991)，Vol. A17. Weinfeim：VCH. pp662—665； b PWC 一回路水化学； c FW：PWR的SG在连续运行中的供水； d BWR：连续运行中的反应堆给水； e 在连续运行中SG的水要求； f 反应堆对水的要求； g 没有额外的碱加入。

* 硼酸(≤2000mg/kg)在燃耗变化时用作控制反应性的中子吸收剂。
* 氢氧化锂用作 pH 控制剂(300℃时 pH≈7)。根据硼酸的多少来调节氢氧化锂的数量。随着 pH 的提高观察到金属失重减少。这以铁和镍氧化物的溶解度随 pH 的提高而下降来解释。在东欧用氢氧化钾来控制 pH。
* 对氧含量的控制来说氢是必须的。氧的产生是由于一回路冷却剂的辐照分解,其反应式为:$2H_2O \rightleftharpoons 2H_2+O_2$。
* 规定了一些其它元素为杂质,还规定了所夹带粒子的最大尺寸以防止它们沉积在燃料棒上。
* 对氯化物和氧作限制的原因是它们影响选择性腐蚀(见腐蚀一节)。

如果考虑到 H_2O 与 D_2O 物理化学上的某些差别,重水压水堆(PHWR)的水化学原则上与 LWR 相似。

8.3.2.2 二回路的水化学

PWR 二回路系统中对水化学的总体要求与一回路系统类似,但无须考虑各种活化过程(中子、γ-辐射)对腐蚀产物的活化作用。以往的经验表明,必须使蒸汽发生器的腐蚀减到最小,腐蚀的原因是形成了"局部的化学环境",特别是种种来源杂质的浓缩。二回路系统全面的良好性能取决于蒸汽发生器设计、所用结构材料及水化学的优化(Riess 和Odar,1991)。用作蒸汽发生器管材的 800/600 合金或 690 型合金,用作冷凝器管材的奥氏体合金或钛合金,以及用作部件和管道的铁素体钢,这些所用的各类材料一定要能与水化学相容。由于部件的失效和别的问题,过去水化学经历了一个改进和优化的过程。

· p. 69 ·

今天二回路系统采用了全挥发处理(AVT)的运行方法以实现水化学的要求。表 8-4 就是其特点的说明。二回路系统的水化学是以挥发性的碱性联氨物(N_2H_4)及其热分解产物氨(NH_3)所控制的。为减少腐蚀如应力腐蚀和磨蚀的影响,必须:

* 除去残留的氧($N_2H_4+O_2 \longrightarrow 2H_2O+N_2$)。
* 维持高的 pH 值($2N_2H_4 \longrightarrow 2NH_3+N_2+H_2$)。

为利用 AVT 法必须在早期阶段避免因冷凝器泄漏而渗入盐并予以监测。盐的渗入会因腐蚀产物的局部沉积而引起蒸汽发生器的局部腐蚀,还会形成腐蚀性介质。为减少金属的释放从而将磨蚀降到最少,高的碱性(pH>9.8)也是必不可少的。

过去许多 PWR 中采用了"磷酸盐处理"。由于与之相联系的腐蚀和耗蚀,在 1975 年前后已推荐改为采用 AVT 了。

蒸汽-水循环的腐蚀系统通常是非常复杂的;例如详细的技术要求还取决于该系统中是否使用了铜、冷凝水是否纯化了等等。所以水化学是各种会议和论文的长期来的课题(见一般读物)。

8.3.2.3 BWR 的水化学

在评估 BWR 的水化学时必须记住堆芯的水因辐照分解而产生氢和氧。然后溶解的氧气和氢气就在水-蒸汽回路中迁移。特别是氧的浓度在局部地区变化很大,也就是说与 PWR 相比,BWR 水的氧化性更强。所以腐蚀大纲中认为浓度到了 8ppm 就是很坏的状态

了。由于氧在腐蚀过程中的作用,其浓度必须和盐的浓度一起控制,这样就必须进行不断的纯化。

表 8-4 给出了反应堆正常给水的技术要求。为了控制或减缓 304/316 型管道的应力腐蚀开裂(SCC)现象,在一系列 BWR 中曾引入了氢的水化学(HWC)。必须加入足够的氢(约 100ppb,正常情况下为 10ppb 左右)以保证电化学位低于 SCC 的临界值。许多作者都报道了与电化学位相关联的溶解氧测定经验及有关问题(如 Jones 和 Nelson,1990)。

8.3.2.4　水中的腐蚀现象

有着许多必须考虑的腐蚀现象与水介质有联系。表 8-5 对主要的观察结果作了总结。

· p.70 ·

在许多情况下,对一种现象提出了种种模型,这些机理的详细论述超出了本章的范围。一些这样的腐蚀现象将在环境影响那节中讲述。该领域的现状可由腐蚀影响的年会文集和科技刊物中了解到,参考文献中提到了更深入的期刊和专著(见一般读物)。

水介质中标准的加速腐蚀试验是为核部件材料选择、工序评定或质量控制的许多技术要求的组成部分。例如 Huy 试验、Streicher 试验和 Strauss 试验(例如见有关的 ASTM 技术要求)。在使用这些标准试验时有时应当小心些,因为这些试验的环境非常特殊并与真实情况下的环境不同。材料或工序可能并不一定不合格,或者得到的是虚假的腐蚀抗力。

表 8-5　水环境中的腐蚀现象

酸腐蚀
碱性腐蚀
缝隙腐蚀
磨蚀-腐蚀
疲劳加速腐蚀开裂(腐蚀疲劳)
电池作用腐蚀(电蚀)
氢致应力腐蚀开裂
晶间腐蚀
晶间应力腐蚀开裂
辐照加速应力腐蚀开裂
点蚀
静水腐蚀
应变诱发腐蚀开裂
应力腐蚀开裂
穿晶应力腐蚀开裂
均匀腐蚀

水介质中的开裂常常是由 Cl,SO_4,Pb 或 Hg 这些杂质所引起的。作为一个例子,含氧水中的氯化物杂质使得奥氏体不锈钢敏感于穿晶 SCC。为防止腐蚀问题,在制造、运输、安装、贮存、维护或修理活动中对这些污染物的洁净要求和严格控制是必要的。这是一个核电站和非核电站标准中都有的普遍要求。

酸洗或其它表面处理也需要认真考虑所用的材料及制造工序。由于这与电站开始运行前潜在的腐蚀问题有关,去污工序必须与部件所用的材料相容。还需作总腐蚀、点蚀或各类选择性腐蚀试验以判断工序是否合格。

8.3.3　对材料选择的要求

通常对一个技术系统设计的材料选择标准主要来自工作上的要求(系统的温度和压力、冷却剂的相容性等)、设计要求(如部件中零件的成型、设计工具、法规和标准、材料数据)以及工艺要求(运行和制造经验的可用性和工艺性)。其它选择标准还有材料或工序的

费用、寿期、可维修性、可检验性、或用户的特殊要求。在LWR工艺的发展中，上述各点是在核法规的要求中实现的，这在今天的材料选择中起了关键作用。LWR设计、建造及运行所基于的这些法规和标准包括了详尽的材料和质量要求，过去20年中这些要求得到了不断的改进。各种法规的基本特征是类似的。常规的法规、规则和标准用于系统中非核部分的材料和部件设计。对于核岛部分，还要增加与安全有关的部件重要性方面的附加要求。引入不同安全等级是与核电站所有系统的质量等级相联系的。在这一“适应于目的”的概念中，还要考虑与电站可利用率有关的部件可靠性。最高的安全/质量等级(K1)用于加压的反应堆冷却剂系统的全部部件，包括第一级隔离阀。第二质量等级(K2)用于与一回路冷却剂相连的全部部件，例如蒸汽发生器。通常以热交换器或阀为界线，从K2部件中分离出K3及K4较高等级。如给水容器和通向汽轮机系统的管道是属于第四质量等级(K4)的部件(德国做法)。不同安全等级部件所用材料的不同要求也可从ASME法规中查到。

• p. 71 •

质量等级越高，材料性能及其检验的要求也越严格。图8-3给出了一个例子。第1—4等质量等级的质量标准和质保要求在所有情况下都高于常规法规和标准中的要求。

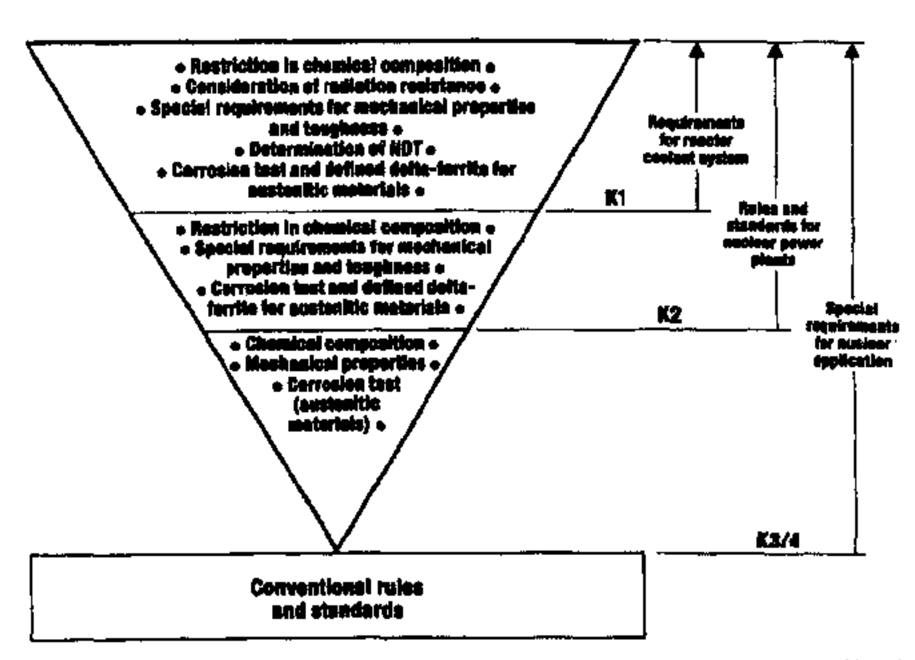


图8-3 Kl—K4等级部件材料要求的总结(Tenckhoff等人，1988)，Kl—K4指的是部件的质量(安全)等级

由于对最高安全等级材料的高质量要求和为这些材料评估与确认所必需的手段，对于新的反应堆通常只有几种特别适合(高等级)的材料才能用于一回路部件的制造(见图8-4)。因此标准化是有关材料的设计概念中必不可少的一步。在德国，这一概念还扩展到核电站的外围系统(“框架技术要求，基本安全性”)。

• p. 72 •

有关PWR各系统材料特性的总体要求(Tenckhoff等，1988)见表8-6。各国目前一代核反应堆所用的部件材料的更详细目录见表8-7。合金详细的化学成分列在表8-8和表8-9中。这些资料是由各种文献总结得来的。

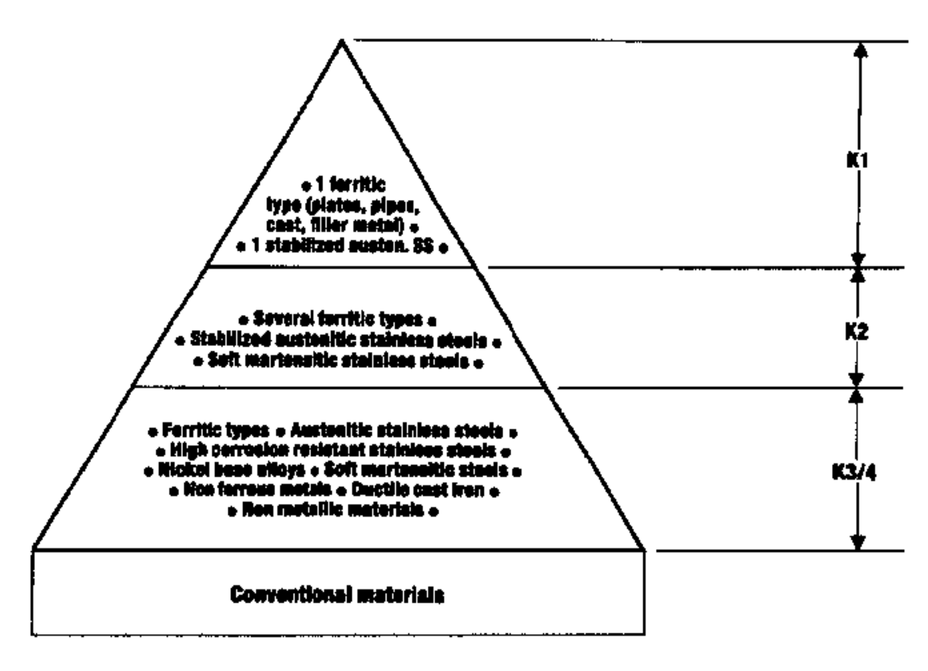


图 8-4　Kl—K4 等级部件的材料(Tenckhoff 等,1988),Kl—K4 指的是部件的质量(安全)等级

表 8-6　与 PWR 部件和系统有关的材料性能/质量要求(Tenckhoff 等,1988)

部件或系统 质量标准	反应堆压力容器	反应堆冷却剂系统的其他的部件	RPV 堆内构件	核辅助和外围系统	SG 蒸汽发生器管	安全包壳	水蒸气循环	耐磨部件和表面硬化	燃料组件,控制组件
韧性,强度	●	●	●	●	●	●	●	●	●
淬硬性(大部件)	●	●							
可焊性	●	●	●	●	●	●	●	●	●
腐蚀抗力	●	●	●	●	●		●	●	●
辐照行为	●		●						●
核应用的特殊要求	●	●	●					●	●

• p. 76 •

应当提及,为说明和检查用于部件材料的质量,除了合金的化学成分外还必须有其它的要求,如强度限制、最低韧性、最低延性、热处理及其它冶金工序,或者还有晶间腐蚀(IGA)抗力(见表 8-3 和 8-4)。下面对表 8-6 中的设计要求做些评述。

在以防止脆性断裂为目的的安全性评估中,韧性要求(获取数据的技术要求通常用 Charpy V 形(CVN)试验)有关键性的作用。对于新的设计方案和制造概念的引入来说,厚截面锻件的淬透性是一个重要环节。对于评估电站寿期的延长、一些电站部件失效的发生

及电站费用的降低来说，焊接是一个重要课题。为限制一回路系统中活化物质的迁移(ISI及维护等工作中使人体所受的放射剂量减到最少)，腐蚀(磨蚀)抗力是必须的。特殊的腐蚀作用，如晶间腐蚀、点蚀或缝隙腐蚀、最后还有应力腐蚀开裂，以及它们与正常和不良冷却剂之间的化学、合金成分和应力状况的关系，一直是一些核电站部件的关注点，也仍然是材料的环境降级会议的课题。去污染问题可能也与腐蚀抗力有关。腐蚀抗力一直是材料的一个选择标准，例如近来管子的更换原因就是这样：(1)600合金蒸汽发生器管材，(2)对磨蚀-腐蚀敏感的铁素体钢管道和(3)BWR中晶间应力腐蚀开裂(IGSCC)的304型奥氏体钢管道。

可检验性也许是表8-6中未提到的一个选择标准，它对一回路部件是很重要的。例如，可检验性问题限制了奥氏体不锈钢铸态材料和厚截面锻件的使用。

合金的化学成分，即成分范围或特殊限制(见表8-8和8-9)，通常处在一个优化过程之中。对特定元素或性能，用户或电站设计师也可以有比法规更为严格的要求。

表8-7反映了各国新型核电站中所用材料的目前状况。过去在铁素体钢的使用方面曾出现过不断的演变。Sterne和Steele(1969)以及Druce和Edward(1980)对RPV钢的发展过程做过详尽的评述。材料的选择从一开始就是由表8-6的要求所控制，特别是焊接的难易程度、制造的难易程度、产品的均匀性(重复性好的炼钢实践)以及炼钢和制造工序的经济性。新材料必须有经济优势或者技术上更为先进。更大锻件的需求是影响RPV钢成分的时序发展过程的主要因素，它是从堆尺寸及制造概念(焊接数量少)的发展而来的。

· p. 77 ·

基于现成的非核压力容器工艺，第一代核电站选用了正火C-Mn钢(如A105锻件，A212B板材)。这类钢的缺点是强度较低，还有厚截面上的韧性变化。由于要求更高的强度及足够的淬透性，最终开发了淬火回火(Q/T)状态的Ni改性Mn-Mo钢。从一开始就使用了改进的MnMoNi钢。其中间阶段是MnMo型钢(如A302板材)或像牌号为22 NiMoCr37(ASTM508cl 2)那样的钢。其皮下开裂抗力的改进导致了核电站设计师选用MnMoNi型钢。MnMoNi钢主要有ASTM A533-B(等价于德国牌号20MnMoNi55)板材以及A508-3(等价于20MnMoNi55)锻件，先进的炼钢技术大大改善了其纯度和力学性能(见8.3.4节)。最近Tenckhoff和Erve(1992)，还有别的一些人，考察了西方国家所用的各种牌号的钢，对过去20年中的发展大纲做了报道(见表8-7)。非稳定及稳定奥氏体不锈钢的使用是美国和德国之间重要差别的一个例子(也见8.3.6.3节，非稳定型304奥氏体不锈钢的IGSCC)。

西方和俄国LWR工艺之间的一个重要差别是，俄国RPV用的是含镍(VVER-1000 NPPs)或不含镍(VVER-440NPPs)的2.8Cr1MoV型钢。俄国由于堆芯和RPV之间水道间隙狭窄，30年后所达到的中子注量比西方核电站高得多($1.5\times10^{20}n/cm^2$，$E>1MeV$)。因此为了降低辐照脆性，在核电站正常停堆期间必须有比RPV温度高160－185℃的退火。在考察LWR材料性能本身之前，我们先对材料的制造工艺作一评述，这是因为制造工艺也大大影响了材料的性能。

8.3.4 LWR部件的材料工艺

8.3.4.1 制造

材料工艺和加工的领域很大，如炼钢、铸造、热加工、冷成形及热处理，所以只介绍部

表 8-7　PWR 部件所用材料的一览表

<table>
<tr><th>部件或系统
国家</th><th>反应堆
压力
容器</th><th>反应堆冷却剂
系统的其它
部件</th><th>RPV 堆内
构件</th><th>核辅助
和外围
系统</th><th>蒸汽发
生器管</th><th>安全壳</th><th>水-蒸气
循环</th><th>耐磨部件
和
表面硬化</th></tr>
<tr><td>德国</td><td colspan="2">20 MnMoNi 55
22 NiMoCr 37
奥氏体堆焊层
X6 CrNiNb 1810</td><td colspan="2">X 6 CrNiNb 1810
G-X 5 CrNiNb 18 9
Alloy 718
Alloy X 750</td><td>Alloy 800
(mod)</td><td colspan="2">15 MnNi 63
19MnAL6V　　WStE 255/355
C22. 8
St35. 8
15 Mo 3
GS-C25</td><td>硬质合金,
无 Co 的替
代物</td></tr>
<tr><td rowspan="2">法国</td><td colspan="2">16 Mn D5
18 Mn D5
奥氏体堆焊层</td><td colspan="2" rowspan="2">Z3 CN 20. 09-M
Z2 CN 19. 10
Z2 CN 18. 12</td><td rowspan="2">Alloy 600
(Alloy 690)</td><td rowspan="2">混凝土</td><td rowspan="2">Tu 42 c
Tu 48 c</td><td rowspan="2">硬质合金</td></tr>
<tr><td>308L</td><td>309L</td></tr>
<tr><td>美国</td><td colspan="2">SA 533 Gr. B Cl. 1
SA 508 Cl. 2
SA 508 Cl. 3</td><td colspan="2">AISI 304 L
AISI 316 NG
AISI 316 L</td><td>Alloy 600
(Alloy 690)</td><td>SACr 170</td><td>SA 350 Cr. LF2
SA 516 Cr. 70
SA 333 Cr. 6
SA 352 Cr. LCB</td><td>硬质合金,
无 Co 的
替代物</td></tr>
<tr><td>前苏联</td><td>15Ch 2 MFA
15 Ch 2 NMFA
Aust. cladd.</td><td>08 Ch 18 N 12 T
10 GN 2 MFA
06 Ch 10 N3 DL</td><td colspan="2">08 Ch 18 N 10 T</td><td>08 Ch 18 N 10 T</td><td>混凝土</td><td>ST 20
16 GS</td><td>硬质合金,
无 Co 的替代物</td></tr>
<tr><td>日本</td><td>SFV Q1A</td><td>SUS 304 L
SUS 316 L
SFV Q1A</td><td colspan="2">SUS 304 L
SUS 316L
SCS 16/SCS 19</td><td>Alloy 600
(Alloy 690)</td><td>JIS SGV 49
JIS spv 50</td><td>SM41
SQV 1A
SPC H2</td><td>硬质合金,
无 Co 的替代物</td></tr>
</table>

a 所用国家法规的名称；　b WWR 型(与 Candu NPPs 相似具有燃料通道管的 RBMK 型)。

表 8-8　高合金材料的化学成分

材料	分析(wt%)											备注.杂质元素	标准,法规[a]
	C(max)	Si	Mn	P(max)	S(max)	Ni	Cr	Co(max)	Mo	Ti	Nb		
Alloy 800	0.03	0.3—0.7	0.4—1.0	0.020	0.015	32	20	0.10		≤0.60		其余 Fe	KTA 3201.1
(mod)						35	23					Cu≤0.75	
												Al0.15—0.45	
Alloy 600	0.15	≤0.5	≤1.0	0.025	0.015	≥72	14—17	0.10		≤0.5		Fe6-10	ASME SB 163
												Cu≤0.5	
Alloy 690	0.15	≤0.5	≤1.0	0.025	0.015	≥58	27—31	0.10		≤0.5		Fe 7-11	ASME SB 163
												Cu≤0.5	
Alloy X 750	0.08	≤0.35	≤0.35	0.015	0.01	≥70	14—17	1.00		2.25	0.70-1.2	Fe 5—9	KTA 3204
										2.75		Cu≤0.5	
Alloy 718	0.08	≤0.35	≤0.35	0.015	0.015	50—55	17—21	1.00	2.8—3.3	0.65—1.15	4.75—5.5	Cu≤0.3	KTA 3204
												B≤0.006	
Alloy 182	0.1	1.0	5—9	0.015	0.015	余量	13—17	0.12		1.0	1—2.5	焊条金属[b]	ASMEE NiCrFe3
316L	0.035	≤0.75	≤2.0	0.040	0.03	10—15	16—18		2—3			其余 Fe	ASME SA312
													KTA * 3204
316NG	0.02	0.25—0.5	0.5—2.0	0.025	0.005	10—14	16—18	0.10	2.6-3	≤0.02	≤0.02	N0.06—0.1	VS operator
												Cu≤0.3	specification
304L	0.035	≤0.75	≤2	0.040	0.03	8—13	18—20						ASME SA 312
X6 CrNi	0.04	≤1.0	≤2.0	0.035	0.020	9.0—12.0	17	0.20			≤0.65	Nb/C≥8	KTA 3201.1
												or≥13	
Nb 1810							19						
CF 3	0.03	≤2.00	≤1.5	0.040	0.040	8—11	17—21	0.50				铸件	ASME SA 351

a ASME:美国机械工程师学会(U.S.A.);KTA:联邦德国核技术专家委员会(F.R.G.);　b MMA 焊缝金属[TiG 工艺:Inconel82 金属丝(ASME ER NI Cr3)].

表 8-9　低合金材料的化学成分

材料	分析(wt%)									备注,杂质元素	标准,法规[a]
	C	Si	Mn	P(max)	S(max)	Ni	Cr	Co(max)	Mo		
A 302B	≤0.25	0.15—0.30	1.15—1.50	0.035	0.040		0.45—0.60				ASTM
SA 508 Cl 2	≤0.27	0.15—0.40	0.5—1.00	0.025	0.025	0.5—1.00	0.25—0.45		0.55—0.70	V≤0.05	ASME
SA 533 Gr. B	≤0.25	0.15—0.4	1.15—1.50	0.035	0.040	0.40—0.70			0.45—0.60		ASME
16MND5	≤0.20	0.10—0.30	1.15—1.55	0.015	0.012	0.50—0.80	≤0.25		0.45—0.55	V≤0.03 Cu≤0.20 Al≤0.04	RCC-M
22NiMoCr 37	0.16—0.21	0.15—0.35	0.50—1.00	0.020	0.015	0.50—0.90	0.20—0.50	0.03	0.45—0.70	Cu≤0.20 Al0.01—0.04	VdTÜV-WB 366 (5.72)
20 MnMoNi 55	0.17—0.23	0.15—0.30	1.20—1.50	0.012	0.008	0.50—0.80	≤0.20	0.03	0.40—0.55	Cu≤0.12 V≤0.02	KTA 3201.1
15 Ch 2 MFA	0.13—0.18	0.17—0.37	0.30—0.60	0.020	0.020	<0.40	2.5—3.0		0.60　0.80	V0.25—0.35 Cu0.20±0.05	前苏联 法规
15 Ch 2 NMFAA	0.13—0.18	0.17—0.37	0.30—0.60	0.010	0.012	1.00—1.50	1.8—2.3		0.50—0.70	V0.1—0.12 Cu≤0.10	前苏联 法规
10 GN 2 MFA	0.08—0.12	0.17—0.37	0.80—1.0	0.020	0.020	1.80—2.30	≤0.30		0.40—0.70	V0.03—0.07 Cu≤0.30	前苏联 法规
15 MnNi63	0.12—0.18	0.15—0.35	1.20—1.65	0.015	0.005	0.50—0.85	≤0.15		≤0.05	V≤0.02 Ti≤0.02 N≤0.015	VdTÜV-WB 427
SA 516 Cr. 70	≤0.28	0.15—0.4	0.85—1.2	0.035	0.04						ASME

a ASME:美国机械工程师学会(U.S.A.);ASTM:美国试验材料学会(U.S.A.);KTA:联邦德国核技术专家委员会(F.R.G);RCC-M:压水堆核电站设计和建造规则,机械分册(France);VdTÜV:技术监督协会联合会(F.R.G.).

分内容以提供背景资料。第六届压力容器工艺国际会议(ICPVT,1988)上已对欧洲和日本的制造技术做了总结。

已经提及压力部件材料的重大改变是很少发生的。现有材料的逐步改进和优化是正常的过程(见8.3.3节)。在主要牌号选定以后,如对铁素体RPV是镍改性的MnMo型钢,最大的进展在三个方面:(1)钢包炼钢、(2)复杂的大锻件和(3)焊接。

钢包炼钢的改进是由精炼工序得到的,它是真空处理、氩气搅拌或真空碳脱氧(VCD)并随后加铝细化晶粒(Hochstein等,1984)。这些工序使产品的纯度增加、偏聚减少、均匀性也提高了。仔细控制废钢或者利用钢包精炼凝固工序降低了铜、磷、硫和其它杂质的含量,并减少了偏聚水平。最后,所有这些工序可以制造出复杂大锻件,并具有低的NDT温度、高的韧性、整个壁厚上性能更加均匀、良好的可焊性以及更容易用超声进行内部的检查。

· p. 78 ·

今天反应堆系统的许多部件都用了复杂的大锻件。最初厚壁铁素体RPV的制造几乎全是使用板材,将它轧制或压延成压力容器的形状,然后再焊接起来。后来特别是欧洲的制造厂开始使用环形锻件得到压力容器的形状。这样的环的重量超过了150t。包括管嘴和密封法兰的一个整体环形锻件需要一个400—500t的钢锭。Evre等(1988)给出了一回路系统各类锻件工艺的实例。

锻件的优点是焊接数减到最少,还改进了检查。铁素体厚壁锻件的问题是性能沿厚度的变化。钢锭中偏聚的化学作用能够引起性能的差异。锻件表面附近的淬火效果大大高于心部是可以预料得到的。锻件壁厚可达700mm,内径可达7m。环形锻件的最终壁厚在200—280mm范围内。

焊接是RPV制造中的一个主要工序,它包括两个内容:(1)以焊接来连接锻件,包括铁素体钢的热处理,(2)容器内表面的不锈钢堆焊层及不锈钢或管嘴堆内构件的"堆边焊"。

核电站部件在尺寸、形状及制造材料上变化很大。在反应堆现场对钢的大锻件进行焊接(现场焊接)的工序和程序,与主要在制造厂内进行的薄壁部件焊接所要求的是完全不同的。法规中建立了严格的要求。这限定了允许的焊接类型,决定了处理焊条所采用的程序,如采购、检查及确认系统,还规定了应指派合格的焊工。包括修理概念在内,对工序要用试样做严格的评定。要用焊接及热处理的控制件来检验工序。这些总体要求对于铁素体或奥氏体焊接是完全相同的。对有些焊接、特别是高合金钢(蒸汽发生器制造)还有非常严格的洁净要求。

焊接、焊后热处理(PWHT)及检查占RPV制造时间的比例高达50%(Schmidt等,1987)。

许多焊接工序用于产品的制造,例如摆弧或不摆弧的窄缝埋弧丝电极焊和窄缝气体保护金属电弧焊(GMAW)常常用于厚壁焊接。手工药皮金属电弧焊(SMAW)主要用于复杂几何形状的短时间焊接和原位焊接。带有各种成分的药皮的电极是可利用的。轨道气体钨极电弧焊(GTAW)和钨极惰性气体焊(TIG)用于管道系统。未来大部件的制造中,大真空室中的电子束焊(EBW)可能变得更为重要。

为避免冷裂等现象,法规提供了有关焊接时温度控制的资料,还对碳钢和低合金钢的

PWHT 提供了要求。必须要有 PWHT 为的是(1)避免韧性不够,(2)运行时保持高的尺寸稳定性和(3)减少因高焊接残余应力引起的 SCC 敏感性。然而当用于某些钢时这样的 PWHT 也会产生问题,如 PWHT 时的应力破坏引起的热影响区(HAZ)或焊缝金属的裂纹。这一领域的研究还在继续。

• p. 79 •

由于引入了自动操作的焊接工序和计算机控制系统从而避免了人为错误,过去 25 年中焊件质量得到了不断的改善。由于窄缝和电子束焊的低的热输入使得只在焊区产生很小的影响,材料也得到了改善。新的焊接工序得到了更高的纯度,这使焊缝金属的韧性取得了明显的改善。在国际会议(如 ASM 会议,1989)报道了焊接科学和工艺的最近发展趋势。

堆焊

堆焊主要是用来对铁素体钢起保护作用,以防止特别是在 PWR 一回路系统中的腐蚀、磨蚀和磨损的。有些俄国的 VVER-440 核电站没有奥氏体保护层(Schulz 等,1990)。下面讨论用以防蚀的奥氏体堆焊。各种法规讲述了对材料的要求、工序评定和检查。Clausmeyer 和 Hansch(1988)以及 Robin 等(1988)发表了制造厂所用的堆焊材料和工序。

所用焊接金属是铌稳定的 18-8CrNi 钢或 309/308L 型(非稳定)低碳奥氏体钢。C_{Nb}与 C_C 比率及最高含碳量的控制对 BWR 环境中 IGSCC 抗力是很重要的。两种情况下过合金化的 23/13 型电极用来弥补基体金属中浓度的降低并减少热裂纹。

至少采用厚约 5mm 的双层堆焊,结果铁素体基体金属热影响区的晶粒转变肯定能够发生,并可以机械加工。存在热裂纹的危险而要求优化焊接参数、选用适当或限定化学成分的焊剂以及规定 δ-铁素体的含量范围。采用了高熔化速率的机械化焊接工序。广泛建立了带状电极埋弧焊(SAW)。最近采用了高生产率的电渣电条工序。有些情况下由于各种技术或经济上的原因仍然必须采用带药皮电极的 SMAW 技术。从改进管嘴/管道焊件的性能与生产率的观点,正在考虑热丝 TIG 自动焊接工序。

RPV 内表面的堆焊也可以看成是用于核电站系统中异种金属焊接的一个例子,此处要焊接的是如铁素体钢、奥氏体不锈钢或镍基合金这样不同的材料。这些焊接的冶金过程非常复杂。核法规和标准中对预热、层间温度的控制和焊后热处理的要求是很严格的。

在高合金化及低合金化的铁素体钢之间,作为过渡的堆焊或焊条所用的其它材料是镍基 82 和 182 合金。

核电站系统中的管道

• p. 80 •

用奥氏体合金、铁素体合金或特殊合金制造的管道有无缝的或焊接的。在各种系统中用了 10－1000mm 直径不一的管道有数万米。管道的弯曲方式有冷工序或热成型。

利用弯曲工序制得弯头或更复杂的形状,就可以大大减少焊接数;相应就可能减少制造、检查和 ISI 的费用。这种技术和经济上的考虑就导致了 KWU 核电站主冷却剂管路的设计采用了不锈钢堆焊的铁素体管道。

铸态不锈钢

铸态不锈钢的采用是由于制造中铸造工序的优点以及其应力腐蚀抗力很高。另一方

面，对质量控制及ISI来说这种铸钢的NDE并不简单。像阀体和泵壳那样的形状复杂件是由沙模静态铸造出来的，而像管道那样的圆柱形件则采用离心铸造。

为了制造像泵体那样的大型部件，就要把一些静态铸造的钢件焊接在一起。焊接也用于铸造后的修补。也采用焊后热处理（固溶退火、淬火），但并不经常需要（ASME法典）。化学成分分别与304及316型锻造牌号很相似（见表8-8）。常用AISI牌号是非稳定的奥氏体-铁素体双相钢CF8，CF3，CF3A或CF8A，或者是稳定化的牌号DIN4551。这些牌号铸钢的显微组织中可以有3%～30%的δ铁素体（含铬量较高），其余的是奥氏体，而锻钢牌号中奥氏体通常更多些。规定了铸钢牌号中最少的铁素体量约为3wt%－5wt%，目的是减少凝固和焊接时的热裂危险，而规定其上限是为了抑制热脆现象。

铁素体-奥氏体的平衡数量主要为整体化学成分所控制。常常有不同作者评述了由铸造不锈钢的化学成分或其测定值来评估铁素体数量的改进程序（见Bogie等论文的参考文献，1992）。还必须考虑到铁素体数量对力学、腐蚀性能和焊接裂纹抗力的很大影响。在ASTM专著（Behal和Melilli，1982）中给出了不锈钢铸件应用的更多资料。

螺栓组件

螺栓组件或螺纹紧固件用作法兰、堆内构件或冷却剂泵中的螺栓连接等等。对此法规中有严格的要求（KTA3201.2，ASME 2-partA，SA453中高温螺栓材料的设计要求……）。由于过去的失效（主要是腐蚀）经验而改进了材料的技术要求、螺栓连接工序和NDE/ISI技术（SMIRT 8，1985）。为了满足对强度、韧性、腐蚀抗力和蠕变弛豫行为的设计要求，不同组件用了不同的材料：淬火回火态的合金钢、12%Cr的回火马氏体钢、奥氏体不锈钢（如X8CrNiMoBNb1616，冷加工316型或A286）以及镍基合金（如X750和718合金）。每座核电站的一回路系统，包括堆内构件及支撑件中用了数千个螺栓。已对各种牌号螺栓的运行经验做了大量报道，例如见“核动力系统-水堆中材料的环境降级”会议文集。

· p. 81 ·

铁素体钢的可焊性

用于核电站冷却剂管路部件的大多数铁素体钢的焊接都需要特别谨慎，以保证焊接制造的高质量（基体金属、焊条、预热、层间温度的控制及去应力PWHT等的优化）。

铁素体钢可焊性取决于钢的牌号（如碳钢、低合金钢或马氏体型钢），其详述超出了本章的范围。一般而言，随着合金含量的增加就要求更加谨慎。可参阅焊接文献、焊接期刊、特别是核工艺方面的焊接会议文集。

已为核电站成功地制造了数千米长高质量的焊缝或堆焊层。另一方面，也观察到了铁素体钢的一些典型的焊接问题，如冷裂纹、氢致滞后裂纹（HIC）或再热裂纹（也称之为应力松弛裂纹）。对此已给予了极大的注意。这些问题使得在70年代制定了内容广泛的研究计划，包括为解决各类问题（申请许可证、抵消措施等……）的NDE研究。

Dhooge和Vinckier（1992）对主要发生在热影响区，但也对出现在焊缝金属的再热裂纹作了评述。Tenckhoff（1979）对粗晶热影响区中的皮下微裂纹作了详细考察。

通常采取一些缓和性措施解决了大多数这类问题：例如减少钢中碳化物形成元素及杂质的数量；改善（细化）热影响区的晶粒尺寸；改进的NDE措施；以及避免冷裂纹的措施即除氢处理等。换用敏化程度较低的材料曾是减少热影响区中皮下开裂危险的一个重要而长期的抵消措施，如把22CrNiMo37钢换成20MnMoNi55钢，以及焊接工序的优化。

如以 ISI 来观察微裂纹，其尺寸低于临界值(通常其深度数量级为 1.5mm，长度数量级为 1—10mm)。

奥氏体不锈钢和镍基合金的可焊性

奥氏体不锈钢部件很容易以焊接工序制造是由于下述特性：(1)对氢脆不敏感；(2)加热时基本为单相；(3)良好的延性和韧性(铸态或焊态都是如此)。

对焊接操作都没有严格的要求，如最低预热温度、层间温度或焊后热处理，由于奥氏体相的热膨胀较高，焊接和凝固时可能有畸变。这就要求有为延性材料所容许的钢性固定和焊后校直。

然而为防止问题的发生，奥氏体不锈钢的某些属性要求采取特殊的预防措施：

* 焊接时利用较好的惰性气体保护层以避免电弧不稳定现象或对氮的吸收超过有害的数量。
* 焊后除去焊件上的氧化铬(焊后的黑色氧化物外观)。

· p. 82 ·

* 避免铜、锌、油或油脂对焊区的污染。
* 以对焊条 δ 铁素体的技术要求使热裂纹降到最低程度(对基体金属也为 2%—10%)。热裂纹是全奥氏体焊接金属 ISI 时发现开裂的原因。在晶界因磷和铌形成的共晶也提高了热裂纹倾向。
* 避免由于焊接速度和焊接电流不够而引起的未完全焊透及空洞或气孔。
* 利用低碳牌号或稳定牌号的钢以避免热影响区出现敏化及由此引起的晶间腐蚀问题。

在下层焊道中镍基合金的焊接金属敏感于显微裂纹(细小裂纹)。在冷热循环的加热过程中，凝固焊区的热延性由于塑性热应变而变得不足。合金的优化及受控焊接工序解决了这些问题。

8.3.4.2 运行经验

现在全世界 LWR 所积累的运行经验总数已超过 5500 堆年。作为核电站系统可靠性的量度其利用率一般已在 60%—90%的范围内。运行已有了很大的改善，一些核电站换料停堆前的连续运行时间已达 500 天左右。

这些经验给材料性能和环境影响提供了反馈信息，总体上了解了潜在的降级机理。采取了一些抵消措施，如环境状况的优化(化学成分、电化学位的控制)、部件设计的改进、应力的下降、以及更好材料的应用(改性材料、新材料)使得出现的问题得到了解决。如果发生了裂纹(如当 ISI 时)，通常能评估应力强度、裂纹生长速率和安全边界。

在标准的 BWR 和 PWR 水化学中，稳定及低碳奥氏体不锈钢有优秀的行为。如果在氧化性 BWR 环境中用了敏化型 304 或 316 钢，观察到了管道焊件常见的问题是应力腐蚀(见 8.3.6.3 节)。过去十年中这些失效问题特别在美国造成了发电能力的巨大损失。许多 BWR 中采取了包括改变材料或水化学在内的抵消措施。

以改性 800 合金管材制得的蒸汽发生器显示了卓越的性能，而在 600 合金蒸汽发生器管材中发现了为该材料所特有的开裂。现在已开始了核电站中 600 合金蒸汽发生器的更换。在一回路系统的一些高合金高强度不锈钢或镍基合金中也发现了纯水中的开裂。主

要由于冷集管应变时效铁素体零件的失效，一些苏联的 PWR 蒸汽发生器不得不进行了修理和更换(Titov,1991)。

在标准 LWR 水环境中，铁素体钢的表面形成了一层保护性氧化膜，它防止了腐蚀的加剧，采用控制水质状况以及用控制杂质含量、强度和硬度来优化钢就防止了降级。

• p. 83 •

由于普通碳钢的磨蚀-腐蚀在蒸汽水系统中出现了一些同类的问题，采用较高合金的材料解决了这个问题。还曾观察到高强度钢对氢致裂纹敏感(见 8.3.8.5 节)。

因辐照引起的铁素体 RPV 延/脆性转变温度的移动(见 8.3.5.4)，和由热时效引起的具有奥氏体/铁素体组织的铸钢延/脆性转变温度的移动(见 8.3.6.2)所导致的脆性即快速断裂的危险是其主要关心点。对前苏联 VVER 堆已用回复退火来解决这一问题。

冷热流的混合导致了意外的很大交变应力，各种材料中已发现了在这些地方出现的一些疲劳效应。

表 8-10 PWR 电站中目前所观察到的材料降级类型(Bergeh 和 de Keroulas,1989)

部件		降级机理	检查方法
RPV 内部结构；	导向管销	腐蚀	UT
螺杆和阀门	高强度螺杆	HISCC(?)	UT
	阀门和管道	腐蚀	目检，射线照相
		疲劳	
压力容器和	容器	辐照脆性	UT
一回路			射线照相
			监测计划
	弯管接头(铸造材料)	老化	射线照相
			硬度
热交换器	蒸汽发生器管	腐蚀	EC
		磨损	UT
		疲劳	
	冷凝器管	腐蚀	EC
	(铜合金)	擦伤	
		磨蚀	
		磨损	
		疲劳	
电站配套设施	二回路	腐蚀—磨蚀	UT
	(铁素体钢)		
	汽轮机叶片和叶轮	腐蚀	UT
	(高强度材料)	疲劳	MPT

EC：涡流试验；MPT：磁粉试验；UT 超声试验。

表 8-10 中给出了 PWR 电站目前观察到的材料降级类型的概况。研究计划仍在进行，为的是由核电站数据的详细分析来更好地了解机理问题并支持实验室的计划。各国研究小组就一些确认为对部件可靠性及电站安全性是重要的问题交换信息。Shah 和 Mac-

Donald(1993)对主要 LMR 部件老化及降级的有用经验发表了全面的评述，它为众多的文献所支持。各种老化机理的认识对于核电站有效的老化管理是必须的。

• p. 84 •

8.3.5 铁素体钢的材料性能

下面考虑的是为各种部件设计所需的主要材料性能(见表 8-6)，它表明一些情况下这些性能在反应堆环境中是如何变化的。对铁素体钢和奥氏体钢分别予以讨论。

只在环境问题上来考虑疲劳。最近已由焊接研究委员会对疲劳给出了更普遍的评述(WRC，1992)。

8.3.5.1 拉伸性能

拉伸性能用于验收试验(质量控制)及设计中许用应力的计算。性能的最小值或其范围由法规及标准给出，如 ASME 法规、RCC-M 或 KTA 规则。许用设计应力取自所测得的屈服强度和极限拉伸强度的最小值，并对其加上了安全因子(见表 8-24)。作为一个例子，表 8-11 给出了两种 RPV 钢的特定值。

表 8-11 RPV 铁素体钢的力学性能

性能	20MnMoNi55[a]		A212B[b]
	at20℃	at 350℃	at 20℃
屈服强度(MPa) (YS)	≥390[c]	＞343[c]	＞262
极限抗拉强度(MPa) (UTS)	560－700[c]	＞505[c]	＞483
总延伸率(%)50mm	＞18	＞16	＞22

a KTA3201.1； b Druce 和 Edwards(1980)； c YS 和 UTS 与制造和厚度有关；所给出的值是 $150\leq t\leq 200$mm 厚的锻管值；对 $70<t<150$mm 厚的值是 430MPa(20℃ YS)。

从具有珠光体显微组织的 C-Mn 钢变为具有贝氏体组织的细晶镍改性 MnMo 钢明显改善了许用应力和淬透性，从而使得近 20 年中 RPV 尺寸得以增加。

已经表明，对厚度达 700mm 的 MnMoNi 钢锻件以淬火和回火实现了足够的硬化。

8.3.5.2 韧性行为

在铁素体材料的质量评定和带有裂纹型缺陷的金属结构的设计依据中，韧性是最重要的因素之一。作为一个普遍要求，必须排除脆性断裂和裂纹快速扩展。随着温度的升高，铁素体钢的断裂方式和韧性出现一个转折。低温下裂纹萌生后立即以脆性解理断裂的方式扩展。在较高温度下裂纹由延性撕裂机理而萌生，随后一般是缓慢的稳定扩展。高的加载速率及裂纹尖端的约束有利于脆性解理行为。图 8-5 所示断裂行为的整个变化可以分为不同的三区：下平台区(解理区)、上平台区(完全延性区)和过渡区(混合方式区)。

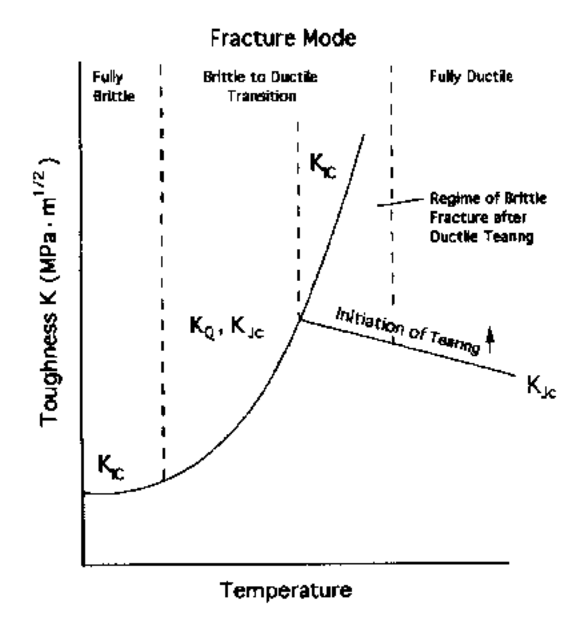
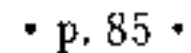


图 8-5 铁素体压力容器用钢断裂行为的示意图(K_{IC},K_Q 等为标准所确定)


· p. 85 ·

从小尺寸试样的试验而来的不同断裂参数用以说明每区的材料性能,这里指的是断裂力学(FM)试验标准(ASTM,EGF等)。用这些 FM 数据来做 FM 分析,目的是定量地确定部件所有运行和事故状况下的安全裕度,部件含有因制造或运行而产生的假设或真实的裂纹型缺陷。由于开裂行为的几何效应,FM 分析的问题之一就是把小尺寸试样的数据用到大部件中。线弹性断裂力学的方法用于脆性断裂区,而弹塑性断裂力学则用于过渡区。已经表明基于材料 CVN 及 YS 的数据,可以把塑性有限载荷概念用于具有足够 CVN(>45J)的试样和部件(Vasoukis 和 Tenckhoff,1990)。由于发展了许多概念来定量确定断裂韧性值,详细讨论超出了本节的范围。后面将联系材料的环境降级来考虑一些断裂力学问题。断裂力学领域的研究进展可参阅一系列科技刊物和会议文集(见断裂力学的参考书)。

现行法规主要依据简单的缺口试验来规定材料有足够的初始韧性以用于验收。缺口韧性行为由零延性转变温度 T_{NDT} 及不同温度下的冲击能量来确定,它们的测定方法分别是 Pellini 落锤试验(ASTM E208-91)和 Charpy V 型缺口(CVN)试验(ASTM E23-92)。表 8-12 对类似钢种比较了不同法规中所要求的缺口韧性。

表 8-12 各种法规要求中对堆芯容器锻件规定的缺口韧性
最小值的比较(Lidbury 和 Morland,1987,表 7)

	ASME	Sizewell "B"	RCC-M		KTA		
	44℃		0℃	20℃	0℃	21℃	
CVN(平均)(J)	41	102^c	56	—	41		
CVN(最小)(J)	34		40	102	34	68	100
落锤试验(℃)	b	<−12	<−12	<−12	<−12	<−12	<−12

a A508-Cl. 3,与 20MnMoNi55 相似(见表 8-9); b 在 RT_{NDT}+33K 时,CVN=68J,横向膨胀:0.89mm; c 上平台(USE)。

· p. 86 ·

这些要求对焊缝金属和热影响区也是有效的。一些评述的结论是缺口韧性验收数据满足了法规要求(如 Lidbury 和 Moreland,1987)。例如图 8-6 给出了 20MnMoNi55 钢制造的厚壁锻件的数据。

许多情况下进行 CVN 试验来研究冶金参数对韧性行为的影响。Sterne 和 Steele(1969)以及 Druce 和 Edwards(1980)的评述指出了过去所实现的韧性改进。

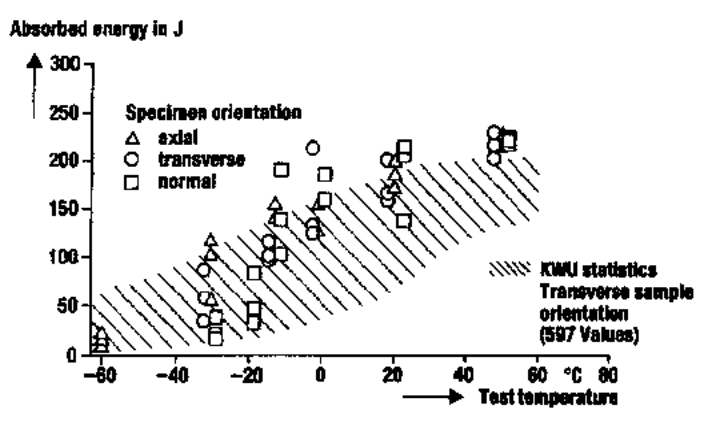


图 8-6 20MnMoNi55 厚壁锻件的 Charpy V 型缺口数据(ISO-V(=CVN)试样,取样深度 80mm×80mm;结果来自对 435 吨钢锭所制的容器法兰环的试验)(Erve,1990)

Roos 等(1990)发现了各种铁素体钢的冲击试验结果与断裂力学性能的相互关系。示波冲击试验与断裂力学的数据间的相互关系仍然是一项研究课题。

8.3.5.3 热时效效应

水腐蚀、温度和辐照是评估部件寿命时必须考虑的环境因素。对于裂纹萌生和扩展的性能来说,观察这些环境因素对时间的依赖关系是必要的。

首先要考虑温度对潜在降级机理如回火脆性及应变时效的影响。由于钢中合金成分和杂质是重要的因素,考虑只限于 MnMoNi 钢。由于各种原因,MnMoNi 钢对杂质(S,P,Cu,Sb,As 和 Sn)含量的现行技术要求已在过去得到了优化(见其它几节)。杂质含量的这一减少也有利于改善结构稳定性,即时效脆化效应小了。

MnMoNi 钢约在 600℃回火和焊后热处理。300℃左右的运行温度比这低得多,所以预计有长期的稳定性。Druce 等(1985)在 300—500℃范围内对基体金属、焊缝金属和模拟热影响区研究了时效对拉伸性能及断裂抗力的影响。

· p. 87 ·

在 300℃并未观察到长期回火脆化效应,即在典型的 RPV 寿期内附加偏聚的动力学过程非常慢。已注意到了应变时效的一些迹象。在 RPV 材料中热时效和辐照效应可能独立或相关出现。RPV 环部件的热时效包含在用于设计考虑的辐照监督大纲中,所以,例如未清晰地预计到热时效效应。

在直到 500℃的较高温度下,上平台能量、撕裂抗力和拉伸强度基本上不受回火的影响。已发现延脆性转变温度(DBTT)因磷的晶界偏聚而增加。焊件中粗晶热影响区是敏化最严重的区域。可以把磷析出量与 DBTT 的增加相联系起来。这一代核电站寿期延长的评估中,回火脆性和应变时效的影响可能重新成为关注的课题。在本章的铸态奥氏体 LWR 钢、快增殖反应堆(FBR)及高温气冷堆(HTGR)材料中也将讨论热时效效应。

8.3.5.4 辐照对反应堆压力容器用钢的影响

LWR 技术从开始起一直在讨论中子辐照效应对反应堆压力容器(RPV)安全性的影响。与此有关的强化研究计划仍在实施(Steele,1989)。其间在 1992 年举行了第十六届金

属辐照效应的 ASTM 国际研讨会。

在 RPV 设计标准及电站运行标准中考虑的辐照脆化、即以监督大纲来检查材料的降级，曾受到 ASME 法规及美国核管会有关导则的极大影响。

中子辐照对铁素体压力容器用钢的影响表现在屈服强度的增加、延性的下降和韧性性能的降级。特别受到关注的是缺口韧性性能的降级：上平台能量(USE)的降低和延脆性转变温度(DBTT)的升高。RPV 脆性断裂的评估包括-USE 及 DBTT 两方面。

辐照效应对韧性影响的程度取决于化学成分、材料的加工史以及 RPV 的辐照温度和中子注量。最近增加了剂量速率与中子谱影响的研究工作。

研究计划及核电站监督纲要试验结果的数据库专门用来分析有关参数对 DBTT 升高的影响(如美国的 Odette 等，1989；法国的 Miannay 等，1990)。所用公式对应于原子离位损伤引起的辐照硬化及铜、磷、镍的辐照诱发沉淀硬化两者的综合效应(如 Fisher 和 Buswell，1987)。辐照后退火表明了辐照缺陷与沉淀间复杂的相互作用。小缺陷簇的分析涉及了各种显微组织的研究。进一步的读物可参阅例如 ASTM 的辐照效应会议文集。

· p. 88 ·

脆化的预防和控制措施集中在两个主要的技术领域：

(1)对未来的核电站：对材料的技术要求、制造工序及电站设计加以优化，以便使辐照效应降到最低(如 Leitz 和 Koban，1989)。

(2)对现有(特别是较老的)核电站：采取一些抵消措施，如检查和评估以改进寿期预计的准确性，中子注量率密度的降低措施、以及对 RPV 进行热处理来去除辐照效应(如 Leitz，1987)。

一些情况下，较老电站用的是非优化材料，辐照引起的性能降级成了关注点(Shah 等，1989)。法规适用于超过 30 年运行寿期的核电站在许可证更新上可能引起技术及正式程序两方面的问题。对俄式核电站力学试验的脆化结果导致了 1987 年以来大约 10 个 RPV 的退火。在其它国家较老反应堆 RPV 的退火可能有利于延长核电站的寿期。研究计划原则上说明了这些材料性能的恢复及其程度(如 Leitz，1987；Mager，1990)。

为了了解这一问题，将简要给出与电站运行标准联系起来的处理辐照脆化的通常程序。

在直接围绕活性燃料区有效高度的压力容器环形区壁上受到了最高的注量。这里的焊接区可能含有作为裂纹源的缺陷，可能这些缺陷就成为了最薄弱的环节。现有核电站的环形区包括板材金属和锻材，焊接是周向的，有时也有纵向的。随着温度的升高，铁素体 RPV 材料的断裂行为从脆性变为延性。辐照影响了这一脆延性转变，使得断裂韧性各种测量值(静态和动态初始韧性、裂纹中止韧性及稳态裂纹扩展抗力)降级。对于详细的完整性分析必须进行全面的断裂力学评价。然而实际上铁素体钢的缺口韧性性能对脆性断裂评估起了关键作用。辐照引起的 DBTT 升高或移动是主要的参数。

现行程序(图 8-7a 给出的简要说明)包括了材料与韧性有关的各种性能。主要假设是，辐照材料对应于 Charpy V 型缺口 41J 能量值的温度移动与其预计的断裂韧性移动是有联系的。Pellini 试验和 Charpy V 型缺口试验相结合就决定了一个零延性温度 RT_{NDT} 的参考值，可以用它作为定义断裂韧性下限与温度相互关系的指标，该关系是未辐照材料脆延性转变的特征。

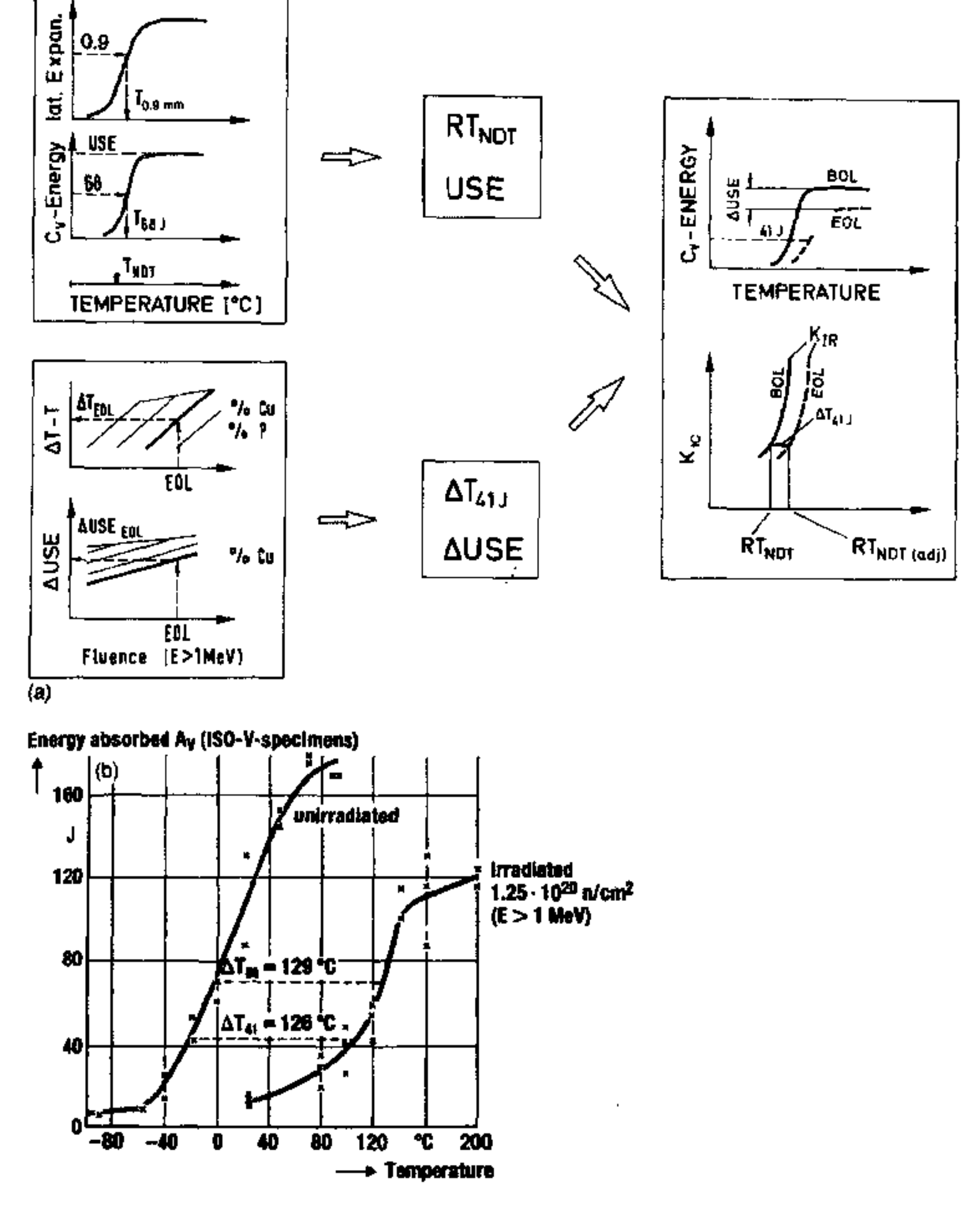


图 8 7 (a)从未辐照性能(BOL)出发,决定辐照材料线弹性断裂力学性能(EOL)的法规程序(Kussmaul 等,1989);(b)中子辐照对 22NiMoCr37 型钢冲击试验(C_V=CVN)中转变温度移动的影响(Tenckhoff 等,1988)

在对应的 $E>1$MeV 快中子注量下决定 CVN 能量与温度曲线上 41J 转变温度的移动值 ΔT_{41J},以此来考虑辐照脆性。然后使曲线作同样的移动,这一转变温度的移动值 ΔT_{41J}用于有效断裂韧性下限(K_{IR})参考曲线、或者未辐照材料静态韧性下限曲线(K_{IC})的移动。曲线的形状没有改变。研究计划正在继续实施以进一步核实这一程序。

· p. 89 ·

在为实际上所有核法规所要求的核电站监督纲要中，脆化是由对基体、热影响区及焊接材料的试样进行试验来监测的。容器制造后，Charpy V 型缺口和拉伸试样在靠近容器壁的几个监测管中受到辐照。它们在容器整个寿期中每隔一段时间试验一次。试样辐照时的中子注量率比反应堆容器壁的高。如果 RPV 必须退火的话，就需要有特殊的措施（如 Leitz，1987）。

• p. 90 •

在试样试验的基础上，可提供不能接受的性能降级的早期信息。USE 的结果用于与韧性要求、即与 10 CFR50 标准的 68J 相比较。CVN 试样 41J 能量下转变温度的移动 ΔT 用于定量决定零延性参考温度（RT_{NDT}）的移动（见图 8-7b）。从实验评定的断裂韧性参考曲线 K_{IR}，考虑了辐照试样的结果，就能够对脆性断裂建立断裂韧性的下限曲线（见图 8-8）。辐照材料所对应的断裂韧性曲线 K_{IR}（辐照）应当与各种运行条件下（"运行图"）计算的应力强度值相比较。这一"运行图"对 K_{IR}（辐照）的移动应当有足够的安全裕度。

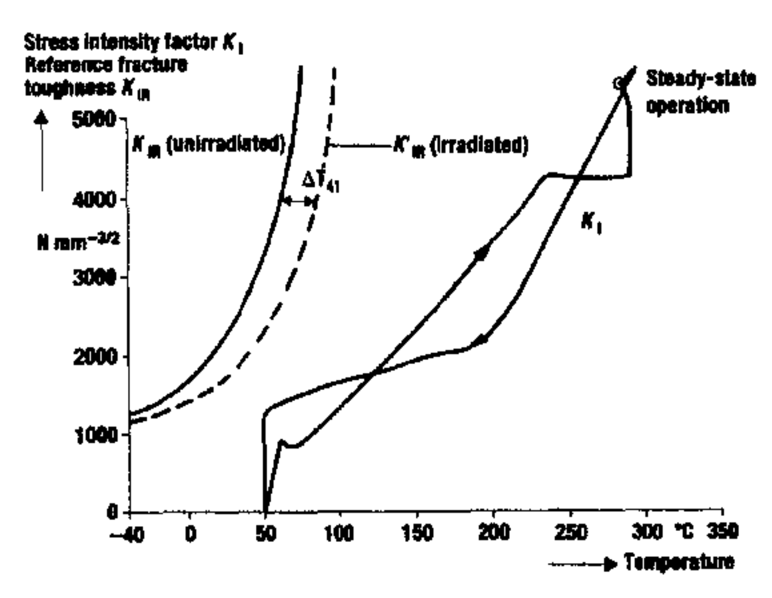


图 8-8 辐照下断裂韧性 K_{IR} 的移动以及运行和运行事故时的应力强度 K_I（Tenckhoff 等，1988）

关于材料技术要求的优化，降低磷和铜的含量就有可能在尽量减少 ΔT_{41J} 方面得到明显的改善。美国核管会导则 1.99（第二版，1988）对这一影响的考虑给出了指南。对于目前一代的 RPV 钢正在进行化学/冶金及剂量速率对 DBTT 移动影响的讨论。

8.3.5.5 碳钢和低合金铁素体钢的腐蚀抗力

• p. 91 •

由于 RPV 和冷却剂主管路为不锈钢堆焊层所保护，在 PWR 中一回路系统的铁素体部件正常情况下不直接与一回路水相接触。只是在堆焊层开裂后表面下的缺陷才有可能与一回路水相接触。所以与不锈钢堆焊层下环境增强开裂（EAC）相联系的事故几率极小，但在设计（如疲劳曲线）中及为了结构完整性评估的安全裕度必须予以考虑。然而铁素体钢大量用于二回路系统，EAC 可能对电站可利用率有显著影响。所以 EAC 是一系列 LWR 材料环境降级国际会议、IAEA 亚临界裂纹扩展专家会议（如莫斯科，1990）以及国

际协调工作组(见第十届年度报告,Tomkins,1989)的主要课题。如 Scott 和 Tice 等(1990)已作过全面评述。

从文献看很明显,例如在机械负荷(应力、应变、应变速率等)、钢的冶金变量(强度水平、硬度、显微组织、夹杂含量、杂质量等)和水的状况(含氧量、流速、杂质)之间存在复杂的相互关系。这些变量的某些组合能产生应力腐蚀开裂的临界状态。应变诱发腐蚀开裂及腐蚀疲劳间复杂关系的例子见图 8-9(a—c)。

在考虑一些特定问题以前,先来简述一下 EAC 腐蚀模型。铁素体表面由氧化层所保护,使钢不发生进一步的腐蚀,从而提供了整体上的优秀性能。由局部应力或点蚀那样的局部腐蚀作用诱发所引起的保护性氧化层局部开裂或破坏对出现裂纹萌生是必不可少的。紧接着氧化层的破裂,开裂区域的金属表面受到溶解。由于与水及水中杂质、甚至与钢本身的局部电化学反应,这一过程的发生很复杂。

EAC 可能在裂纹尖端的局部化学条件下发生。这一过程在细节上取决于含氧量、钢表面的应变速率状况及局部硬度等。在这局部腐蚀性水化学的条件下,就可能发生金属的溶解和氢致开裂。例如在疲劳条件下可能发生表面保护性氧化层的开裂。最近 Andresen 和 Ford(1988)对铁素体钢提出了基于阳极溶解的 EAC 定量模型。

对于用于定量分析 ISI 所发现的缺陷裂纹扩展的有关数据来说,显然实验室条件是很重要的。最近 Tenckhoff 等(1990)对试验程序及其与部件评估的关系作了考察。

下面只能考虑所观察到的几种 EAC 现象。常常把它们分为三类:(1)应力腐蚀开裂、(2)应变诱发腐蚀开裂(SICC),以及(3)腐蚀疲劳,后者可以看成 SICC 的特例。

应力腐蚀开裂

对于高强度钢(YS>1000N/mm^2)早已认识到了氢致 SCC 现象(HISCC)。在水介质中氢是由钢的氧化反应产生的。在约 200℃的温度下,低合金铁素体钢的局部高硬度区中也观察到了 HISCC,例如未 PWHT 的中强度铁素体钢情况就是如此(Hickling,1978,及其它文献)。长期试验即 30 年的核电站经验已表明,如果按规定进行热处理(也见 8.3.8.5 节),用于 PWR 系统的现有材料对 HISCC 有足够的抗力。

· p. 92 ·

即使对于低于中等强度的钢,有可能因化学溶解过程而出现 SCC。尽管一些工作表明 SCC 只发生在高氧化性及高导电率的条件下,Speidel 和 Magdowski(1988)在极端的环境条件下得到了一些实验室试验结果,表明在预期不会有 SCC 的低氧水中能出现 SCC。一般公认,碳钢和低合金钢在高流速的情况下,对代表了 PWR/BWR 的水化学是耐 SCC 的(Scott 和 Tice,1990;Hickling,1990)。关于水化学正常及波动情况之间开裂的安全裕度还有一些悬而未决的问题,以此或许可来解释如 PWR 蒸汽发生器壳体中的偶然破裂事故。

· p. 93 ·

应变诱发腐蚀开裂(SICC)

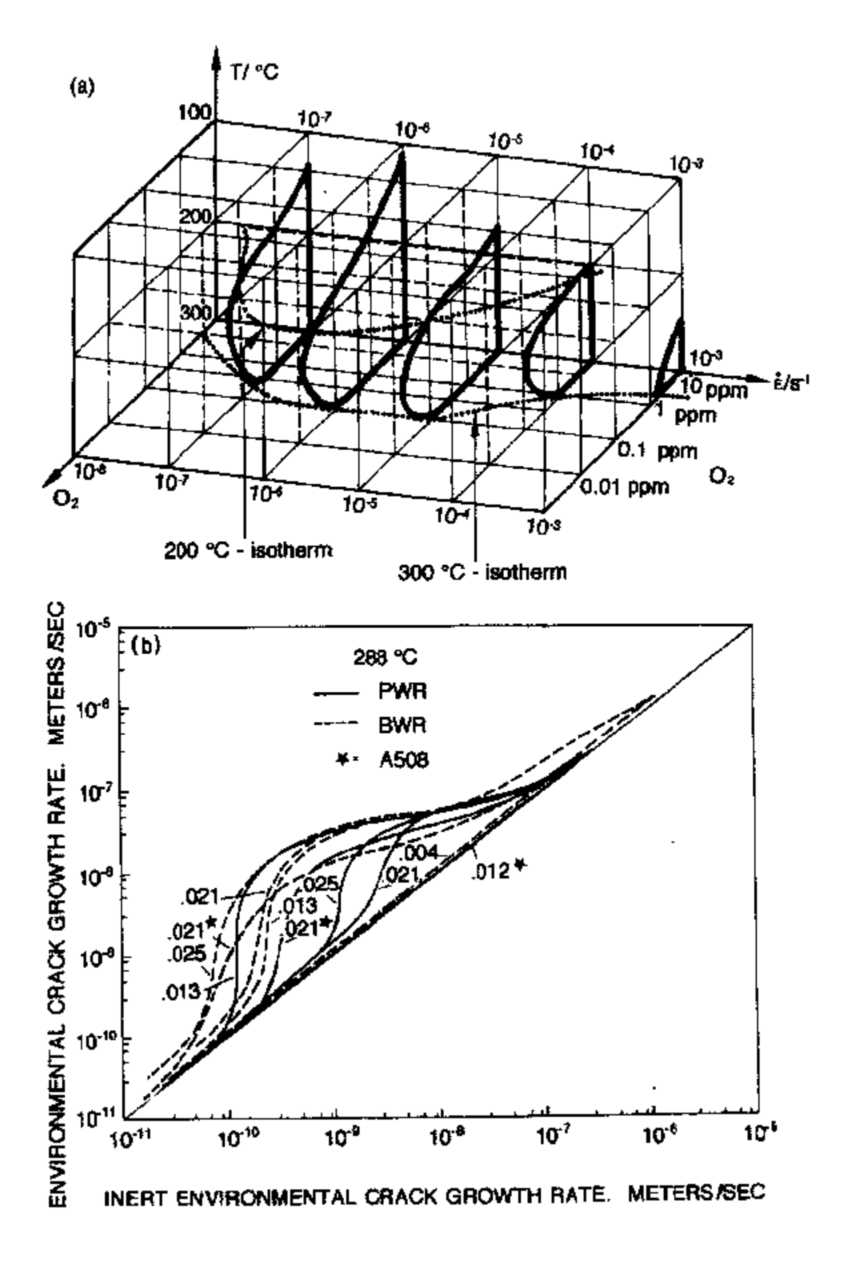
打算用 SICC 这一术语所指的腐蚀情况是:这时常规疲劳循环载荷可以忽略,但对裂纹的形成来说局部动态应变的存在是必要的(Hickling 和 Blind,1986)。SICC 所描述的特定情况主要是对裂纹萌生。对于裂纹的扩展而言,可能要涉及到与 SCC 相类似的 SICC 机理(阳极溶解、氢脆和膜破裂)。这样 SICC 是 EAC 总范畴的一部分。实验室慢应变速率试

验(SSRT)、即在水介质中变形速率范围为$10^{-4}-10^{-8}s^{-1}$的拉伸试验可看作 SICC 的严重情况。

在德国,引入 SICC 模型为的是解释原来认为静载荷下对 SCC 免疫的中强度低合金钢 LWR 部件的失效。失效主要发生在局部机械加载及局部(不良)水化学的区域。影响 SICC 的主要参数是温度、水的含氧量和应变速率(见图 8-9a;Lenz 和 Wieling,1986)。这样的图也可用来评估各种运行条件下部件的 SICC 敏感性。对于敏感性有所不同的各种低合金钢观察了其 SICC。SICC 的抵消措施主要是减少所溶解的氧、保持水的流速以及避免局部的临界应变速率。

环境对疲劳的影响(腐蚀疲劳,CF)

为 ASME 法规第 3 节所规定的设计疲劳曲线(S-N 曲线)已广泛地用于 LWR 中各种部件的机械设计。尽管法规提及腐蚀环境可能加速疲劳失效,但并未明确考虑耐疲劳性的



(c)

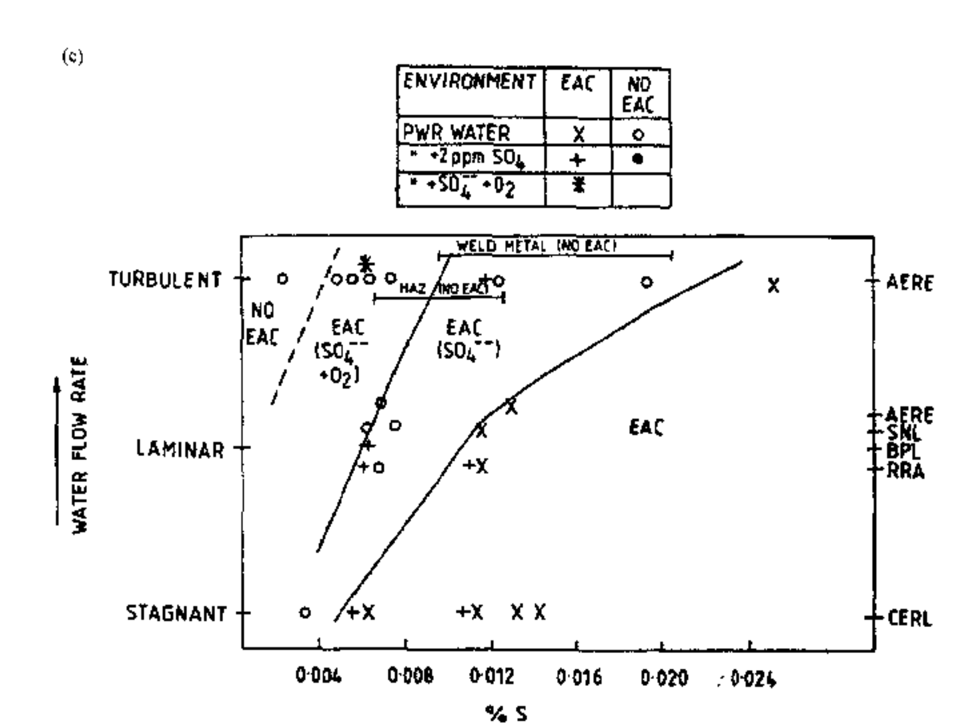


图 8-9 (a)低合金钢对 SICC 明显敏感的温度、应变速率及高温水中含氧量的范围(Lenz 和 Wieling,1986);(b)用 FCG 数据的倍数关系所说明的腐蚀疲劳(CG 速率和频率)。低硫合金表明无 EAC;频率也有很大的影响(Van der Sluys 和 Emanuelson,1990);(c)在有或无硫酸盐污染的情况下,不同含硫量的 RPV 钢在 PWR 水(停滞到湍流的水流速)中的 EAC 敏感性[基于 0.0167Hz,R=0.7 时的腐蚀疲劳数据(Tice 等,1985)](数据来自 AERE,SNL 等)

环境下降因子。虽然有了一些数据指出疲劳寿命大大低于设计曲线,特别是在高塑性应变及低加载频率下的 BWR 不良氧化环境中更为明显,但如何把 CF 引入法规目前还正在讨论之中,获得更多该课题有关数据的工作也在继续进行之中。

· p. 94 ·

CF 与 SICC 有联系的事实是当温度循环时都出现局部应变,再就是类似的表面保护膜破断机理对两者都适用。但与疲劳强度情况相反的是,主要精力是投在强调疲劳裂纹的扩展,以及给出了裂纹生长的参考曲线,如在 ASME 法规第 4 节附录 A 中已经有很大的篇幅来讲述。结果在腐蚀疲劳裂纹生长方面可查到大量的文献。

已经确认温度、应变速率、频率、水中含氧量和钢中含硫量是影响 CF 的重要参数。作为例子,硫与应变速率复杂关系的影响示于图 8-9(b)中。图 8-9(c)所示的是钢的含硫量、水的流速和水化学的复杂影响。在文献中可以找到进一步的细节。

疲劳监测作为改进的疲劳破坏评估已在核电站应用了多年,包括环境影响的核部件循环寿命的评估方法正在不断的改进之中(如 O'Donnell 等,1992)。

8.3.5.6 磨蚀-腐蚀

1986 年 Surrey 电站 2 号机组给水泵抽水管路的灾难性破坏重新引起了对磨蚀-腐蚀课题的关注,磨蚀-腐蚀有时(更确切)又称为流动增强腐蚀。

由于靠近金属表面存在着剧烈的液体湍流，出现在水/蒸汽循环中的该问题是一个更为普遍的问题，如Cragnolino(1987)评述中所指出的。金属表面出现了微坑是与碳钢珠光体晶界的加速腐蚀有关，这可能是破坏过程的初始阶段。腐蚀与磨蚀相结合的速率范围为0.1—10mm/a。为了了解其机理，必须详细考察金属-水界面上氧化铁形成和溶解的物理化学过程。高温高流速氧化水中最普遍接受的磨蚀-腐蚀机理是由可溶性铁的增强质量转移所引起的 Fe_3O_4 磁性膜的溶解。这一流动增强腐蚀机理必须与如粒子磨损侵蚀或气泡爆裂起坑的机械过程相区别。

磨蚀-腐蚀的主要影响参数是：(1)水力学因素(流速、几何特征)；(2)环境因素(温度、pH 值、氧浓度、水中杂质)；(3)钢的化学成分。

·p.95·

所有参数都显示了与金属损失的复杂相互关系。磨蚀-腐蚀的最大值出现在某一中等温度(100—200℃)下，而且看来随着流速的增加变得更为明显。pH 值增加到 9.2 以上(室温下测量)使速率降低一个数量级。有控制地添加氧也减少了磨蚀-腐蚀。

钢的化学成分对潮湿蒸汽水中的磨蚀-腐蚀抗力有支配性的影响。普通碳钢对此极其敏感，而奥氏体不锈钢基本上是免疫的。曾观察到铬对普通钢抗力的改善有最大的影响。这一有利作用可以用氧化铬或含铬尖晶石在高温水中溶解度很低来解释。钼和铜也增加碳钢和低合金钢的抗力。

基于实验室和电站的数据，一些人如 Kastner 等(1990)发展了磨蚀-腐蚀模型。这些计算机程序支持了电站对磨蚀-腐蚀抵消措施的决定，例如无损工作的范围。同时，电站采用了各种措施来克服磨蚀-腐蚀。不锈钢和低合金铬钢(1%Cr，2.25%Cr)已用来代替包括汽轮机在内的小尺寸和中等尺寸的碳钢部件。奥氏体钢的火焰喷涂也用来保护大部件(ϕ >600mm)的内部，这特别对局部修补提供了低费用和灵活性。

8.3.6 奥氏体不锈钢和镍基合金的性能

如在一回路系统的堆焊、近堆芯区的结构及一回路系统的管道中所用的主要是奥氏体不锈钢。一回路系统选择奥氏体不锈钢的主要原因是其高腐蚀抗力，这使腐蚀产物的转移得以避免(见 8.3.7 节)。在近堆芯区选用它们是由于没有明显的 DBTT 行为。在某些水介质的条件下奥氏体不锈钢可能出现腐蚀。下面只考虑一些这方面的问题。Marshall (1984)对奥氏体不锈钢的性能作过总的评述，其重点在显微组织和力学性能。

8.3.6.1 拉伸性能和韧性

不同国家所用各种类型不锈钢的拉伸性能已由等价的法规及标准详细给出。不锈钢的屈服强度低于已在使用的铁素体钢。

在 LWR 的高温区，奥氏体不锈钢及其焊件实际上不呈现出热时效效应(例外情况见 8.3.6.2 节；对于像 FBR 这样在 500℃以上运行的反应堆还出现别的例外)。然而制造时热处理的影响可能使 LWR 专用钢种的腐蚀抗力明显降级(见 8.3.6.3 节)。

·p.96·

用冷加工或添加氮能大大改善奥氏体钢的机械强度。例如用冷加工钢(约 20%)来作为 FBR 燃料包壳材料。在 LWR 制造工艺中由于管道系统的建造而对冷加工予以关注

(小直径管和弯头的弯曲)。但由于有关的腐蚀危险,制造所允许的冷加工应变是有限的(约10%)。

8.3.6.2 铸态奥氏体不锈钢的热脆(TE)

具有铁素体-奥氏体双相显微组织的铸态不锈钢,因堆运行(或更高)温度下时效而引起的热脆敏感性,近十多年来一直很关注。这种降级表现为DBTT的增加、Charpy冲击能量和断裂韧性的损失或者疲劳裂纹生长的加快。从拉伸性能已观察到较低程度的热时效效应。最近Chung(1992)和Bogie等(1992),还有国际研讨会上的许多人(见Pumphrey等,1990)作了评述。TE主要是用试样在较高温度下时效后的室温Charpy V形缺口冲击能来定量。然后这些数据再与断裂韧性相联系起来。由于不能将部件在280—400℃电站运行温度下进行250000h或更长时间(寿期终了状态,电站寿命的延长)的实际时效,习惯上以400℃或接近该温度下的加速时效试验来模拟冶金组织。为了外推到实际情况,必须了解时效机理的动力学及定量计算激活能。

在热激活过程的基础上可以对时效机理作一级近似处理。这一情况下动力学可用Arrhenius型方程来简单地表达,即

$$t_2/t_1 = \exp[(Q/R)(1/T_2 - 1/T_1)] \tag{8-1}$$

式中t_2和t_1分别是绝对温度T_2和T_1下为达到等值的韧性所需的时间,Q是激活能,R是气体常数(Chung,1992;Jaske和Shah,1987)。

进行了复合相关分析以便把激活能与化学成分及铁素体数量联系起来。观察到激活能的范围为20—50kcal/mol(~80—210kJ/mol)。

TE随铁素体数量而增加,并取决于合金化学成分及加工史。观察到不同批次铸造之间饱和效应(25℃时CVN值为20—30J/cm^2)变化很大。316(CF8M)型钢的脆性大于304(CF3)型钢。已确定了几个冶金工序与TE有关。TE与铁素体中富铬α'相及富镍富硅G相的形成有关。高于400℃下奥氏体-铁素体相界上的碳化物沉淀也起着重要的作用。所以可靠地外推到寿期终了(EOL)的性能需要接近于运行温度的时效数据。

寿期评估研究需要对部件在反应堆中直到60年时效的材料做断裂力学试验。现在可得到的部件经验为15年(Ringhals核电站)。为进一步验证这些过程,美国(Chopra,1992)和法国(Bonnet等,1990)仍在进行这种重要的计划。

8.3.6.3 在BWR环境中敏化型304及316不锈钢的腐蚀开裂

BWR再循环管道回路采用标准型304或316不锈钢(含碳量为0.05wt%—0.07wt%),其焊接热影响区出现了开裂问题,冷弯管道中出现了晶间应力腐蚀开裂(IGSCC)。这些问题导致了一些研究计划的起动,以了解这些腐蚀的作用。SCC实验室的工作清楚表明,BWR介质中高于PWR的含氧量以及痕量杂质的存在引起了晶间应力腐蚀开裂。H_2O_2和H_2SO_4强烈促进IGSCC,其作用甚至超过了氧(如Lungberg等,1987)。

除了氧化性的水介质以外,显著的应力(焊接结构中总是存在着残余应力)及敏化的冶金组织对IGSCC的产生是必不可少的。对304型奥氏体不锈钢在400—850℃之间的加

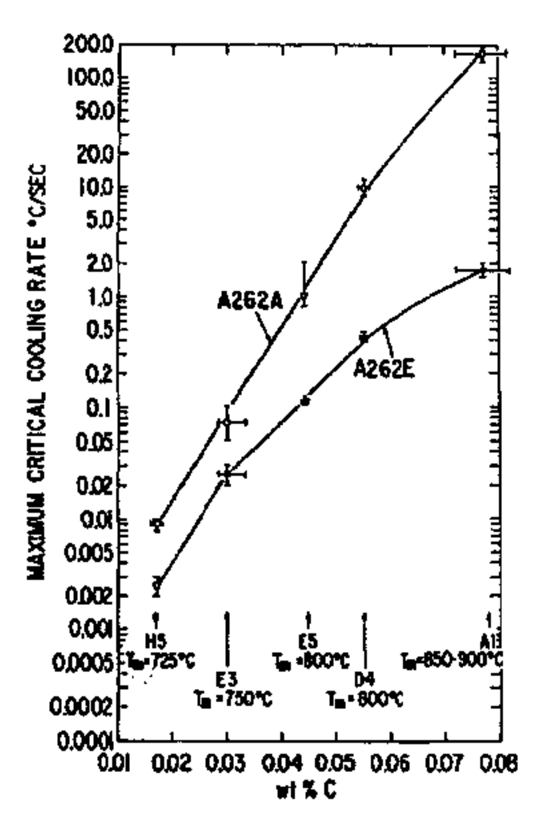


图 8-10　两种 ASTM 试验程序中为避免 304 型钢敏化的临界冷却速率与含碳量的关系(Solomon,1984)。T_m 是冷却前的退火温度。H5,E3,E5,D4,A1 是不同含碳量的炉号。这些试验中高于曲线 A262A 的冷却速率时不出现沉淀(敏化)

热引起了"敏化"现象,其原因是晶界碳化铬沉淀造成的晶界贫铬。如果随后暴露在某些氧化介质中就会出现晶间腐蚀。

焊接 HAZ 的敏化来自经过敏化温度范围的加热和冷却。焊接工序中的冷却速率与含碳量是相关联的(见图 8-10),但含氮量、晶粒尺寸、预先冷加工、最高退火温度及冷却时的应变也是与敏化有关的因素(Solomon,1984)。通常以标准程序如 ASTM262 的操作 A 或 E 来检验奥氏体不锈钢的敏化,把它们分类为敏化或不敏化的两种。新的电化学试验方法(如敏化的定量建模)和其它试验(Autass、Strauss)也用于检验不锈钢的敏化行为。冷加工 304 型对 IGSCC 的敏化主要是由马氏体组织的形成所引起的。

含有百分之几 δ 铁素体的 RPV 堆焊层一般对开裂不大敏感。所报道的一些失效可能是由于低的 δ-铁素体数量或局部的冷加工。

• p. 98 •

BWR 的 IGSCC 问题已由改进材料的运用、水化学的改变以及残余应力改善措施的开发而得到解决(见一系列核动力系统中材料的环境降级研讨会文集)。在美国和日本已开发了 316NG 型不锈钢并用做更换材料。对用改进型 347 不锈钢(见表 8-9,ISO4550)的 BWR 还没有事故的报道(Tenckhoff 和 Erve,1992)。然而某些情况下如 321 型稳定不锈钢在高温水中可能对 IGSCC 不是完全免疫。在粗晶和敏化的过热 HAZ 会出现 IGSCC。

在美国和日本开发了改进焊区附近残余应力状态的方法,如采用感应加热。用添加氢的含氢的水化学(HWC)已成功地减少了溶解氧的数量。现在用更高级的水化学分析来控制堆芯中辐照分解所产生杂质的临界值。

总之,现在把 IGSCC 问题看作是一个运行问题,然而开裂已在过去 10 年中花费了数十亿美元在设备上(Jones 和 Nelson,1990)。今天它主要是一个经济问题,对这一问题选用的是缓解的解决办法——HWC、去应力处理、堆焊以及更换材料。

8.3.6.4　辐照对拉伸性能的影响

由于辐照增强扩散和嬗变产物效应,离位型损伤和组织变化是辐照环境下性能变化和降级的主要根源(见本卷 Schilling 和 Ullmaier 的第 9 章及 Garner 的第 6 章)。

在与设计有关的辐照材料数据评定(主要是延性的丧失)中,必须考虑到实验结果相

应的辐照温度和损伤速率。来自美国试验堆(ETR)计划(如 Lovell,1968)和其它计划(Jacobs,1987;Leitz,1991)、相应于最高注量为 $10^{21}-10^{22}$n/cm^2(E>1MeV)的堆内结构数据是有用的。而来自 FBR 计划的大量数据的使用是有限的,因为其温度和剂量速率与 LWR 情况不同。

由于辐照硬化,相应于延性的损失观察到屈服强度的增加(见图 8-11)。在所用的不同奥氏体钢行为之间有一些小差别。也观察到了显微组织如冷加工对性能变化的影响。从 FBR 约 400℃的辐照得知,高于 10^{22}n/cm^2(E>1MeV)的注量下奥氏体不锈钢冶金变量对延性呈现出同样的分散带。断裂应变很低(280—300℃下为 2%—4%),但观察到的是延性行为(高截面收缩率,"位错通道效应")。辐照也有降低加工硬化速率及减少松弛行为的作用。注量高于 10^{21}n/cm^2(E>1MeV)时弹簧元件或螺栓组件的性能可能受到影响。

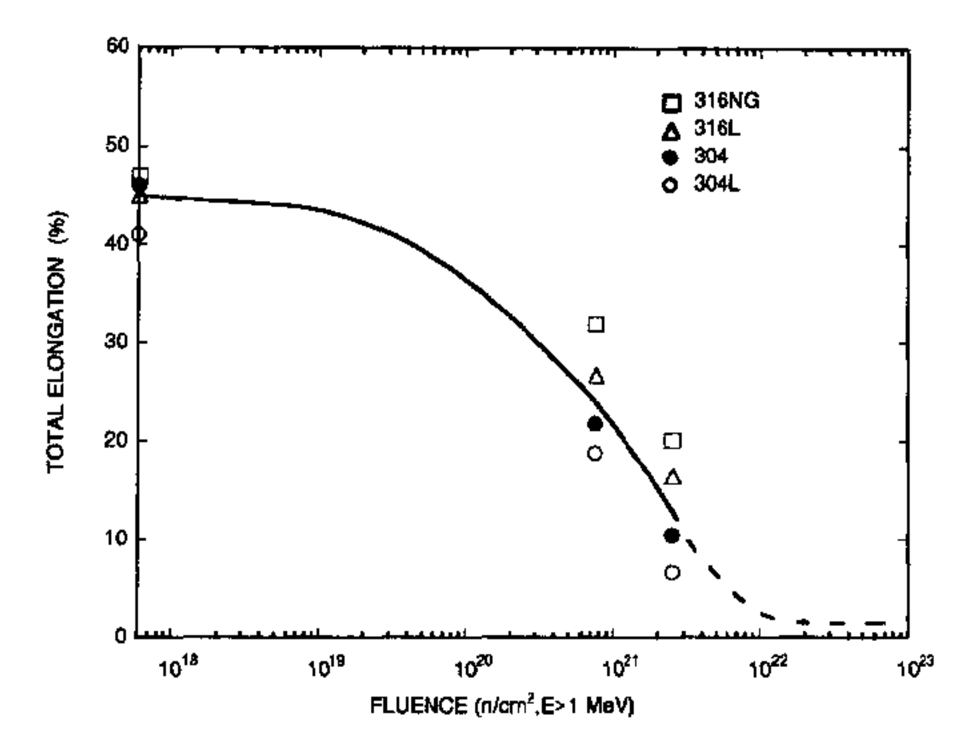


图 8-11　中子注量对辐照奥氏体不锈钢总延伸率的影响(Jacobs,1988;对 FBR 辐照注量 Φt>10^{22}n/cm^2 数据只代表趋势)

8.3.6.5　辐照增强应力腐蚀开裂(IASCC)

• p. 99 •

用于 BWR 及 PWR 堆芯部件的非敏化奥氏体钢和镍基合金,在长时间辐照后呈现出晶间 SCC,观察到了辐照引起的不锈钢敏化。辐照增强应力腐蚀开裂(IASCC)指的是辐照加速环境开裂的所有情况,不管它是单一作用还是改变水化学、材料显微化学、硬度、蠕变等的联合作用(见 Andresen 和 Ford 的评述,1989)。IASCC 能在低应力下出现,在 BWR 中还能观察到其影响有增加的趋势。

如晶间断裂的严重程度这种 IASCC 的敏感性,随着溶入水中氧的减少而明显降低。IASCC 的作用能与屈服强度增长的百分数相关联,对非敏化奥氏体不锈钢有一个约

$5\times10^{20}n/cm^2$(E>0.1MeV)的阈值。解释IASCC是如何与取决于中子注量的显微组织特征、中子引起的嬗变以及水的辐照分解相关联的，这就是正在进行的研究计划的目的。

使用高纯奥氏体材料可能是降低IASCC的一个办法(Garzarolli等,1987)。加氢的水化学对BWR可以降低敏感性(Jones和Nelson,1990)。

IASCC的模型包括在滑移溶解/氧化膜破裂机理的环境增强开裂模型之中了(Andresen和Ford,1992)。以此可以得到SCC(PWSCC)与一回路水的相互关系。

至今IASCC还没有对电站的可利用率产生很大的影响，但在将来，当核电站老化和寿期延长到60年的评估时，IASCC可能会变得更加重要。

8.3.6.6 特殊高合金材料的性能

• p. 100 •

过去几节中考察了像奥氏体不锈钢这样的高合金材料及其性能。600合金、690合金及800合金这样的高合金材料的性能将在蒸汽发生器材料那节专门讲述(见8.3.8节)。应当提及，特别是600合金和相配的焊接材料如82及182合金也曾用于一回路系统的其它部件。在像管嘴那样的部件中观察到了类似于蒸汽发生器PWSCC的SCC，特别是BWR更是如此(见Nucl. Eng. Design(1990),124中的论文)。最近在法国反应堆容器上部贯穿件观察到裂纹，这引起了关于反应堆安全性的讨论，并将带来部件修理问题。下面还将简要讨论一些其它特殊合金的行为。

如X750及718合金那样的镍基合金主要用来制造抗松弛零件，如螺栓、弹簧或堆内构件。改进和优化了这些材料的显微组织而用于宇航。由于SCC的原因，已认识到具有这些冶金性能的合金需要特殊的优化以用于LWR。进一步的优化努力仍在继续。

在世界上许多核电站中，X750镍基合金制造的近堆芯位置的螺栓开裂了。更换螺栓材料是必须的(Grove和Petzold,1985，还有其它文献)。在德国核电站中，X750合金为奥氏体钢所取代，它也是替代600合金管嘴的材料。

CrNi-12 3型马氏体不锈钢或沉淀硬化合金(17-4 PH)用作泵、螺栓和阀的材料。这些合金的硬度对良好的运行性能是很重要的。它们的硬度可以用时效来提高。如果这些合金的硬度超过350HV就会变得对SCC敏感。

总之，所有这些观察到的开裂增加了对部件检查及采取抑制措施的需求(改进的材料、设计及水化学等)。

8.3.7 腐蚀产物引起的一回路系统活性累积及污染

当1970年以来第一代商用LWR趋于成熟时，作为广为流传的所谓职业辐照剂量(ORE)或"人-雷姆"问题的冷却剂回路周围高剂量速率问题出现了(Comley,1985)。

堆外高辐照场的来源是和与水接触的结构材料的化学成分，以及可溶和不溶腐蚀产物释放到冷却剂系统相联系的。活化过程的细节在本卷第5章中讲述。

"人-雷姆"问题主要和长寿命同位素^{60}Co有关。不锈钢及镍基合金中含有的钴是杂质元素，改进级材料中其含量为0.1wt%数量级(见表8-8)。在Stellite合金中也包含有钴(其范围为60wt%Co)，已知它是LWR中一种最抗磨的合金。看来Stellite合金对活性累积的作用远大于结构材料中的钴杂质(Friedrich,1989)。德国KWU核电站及Candu压力

管电站中 Stellite 合金的减少也使得一回路剂量速率大大下降。所以新的核电站最优先考虑的问题就是尽可能不用高钴合金而以别的合金来代替它(见 8.3.9 节)。

· p. 101 ·

在现有的 LWR 中,减少钴对一回路污染的其它办法是,在运行前对钢的表面作预处理或水化学的优化(见本卷第 5 章)。另一方面由于水化学的变化可能引起应力腐蚀的危险,所以这些可能的办法又受到了限制。

过去 10 年中 LWR 的化学工艺有了很大的改进,这导致了职业辐照剂量的大大下降(Amey 和 Johnson,1990)。

8.3.8 蒸汽-水系统中的腐蚀作用

部件的良好性能取决于合理的设计、材料的正确选择以及水化学。蒸汽-水系统内的蒸汽发生器管束,具有非常恶劣的载荷情况,就是表明必须优化所有因素的极好例子。过去该系统其它部件也需要采取补救措施(8.3.5.5 及 6 节)。下面必须把内容限制在某些选定的领域内。

8.3.8.1 蒸汽发生器管材—概述

最近对美国 PWR 所用的 600 合金应力腐蚀经验的评述(Paine,1990)中,谈到各类腐蚀现在都是极为关心的问题。在美国正在修理或更换的核电站超过了 50 座。

600 合金管材在一回路水中的应力腐蚀开裂(PWSCC)也是法国反应堆蒸汽发生器机组中发现的主要降级作用(de Keroulas 和 Lunven,1990)。多年来公司和业主有过多个重大的研究计划以认识 PWSCC 和找到防止 600 合金 PWSCC 或修理已裂管子的方法。

PWR 蒸汽发生器(SG)主要特点的示意图见图 8-12。SG 内的热交换器管子是立式的 U 形弯管,具有特殊水化学(见 8.3.2 节)的加压一回路冷却水通过这些管子而循环。进入管束的冷却剂温度和压力分别约为 316℃和 16MPa,流出时温度的降低约为 $\Delta T=35K$。二回路侧的压力和温度分别约为 6MPa 和 270℃。二回路侧的水化学也很特殊。水含有氨和联氨(控制 pH)以及少量可溶及不溶杂质。运行时金属氧化物("淤渣")或 Na^+、SO_4^{2-} 离子等腐蚀产物可能在 SG 管板、管和管板间形成的环形缝隙以及管与管间支撑板缝隙中积聚。局部水化学可以是酸性或碱性型的。这是二回路系统中 600 合金管子腐蚀的很危险地方。

各类腐蚀是最近 25 年来 SG 管材变更和改进的原因。起初用的是奥氏体不锈钢。主要由于氯化物诱发的应力腐蚀开裂(SCC)而出现了失效。例如,1967 年美国一个 SG 的 304 型管子在反应堆运行前的初压试验时破裂了(Carlson 和 Kratzer,1976)。这一事故使得更换成更抗断裂的合金有了必要。Mummert(1992)报道了恶劣的局部水化学对奥氏体钢产生的特殊腐蚀作用,在俄国的 PWR 中仍然采用奥氏体钢,但 SQ 设计是不同的。

· p. 102 ·

美国、日本和法国的 PWR 曾以工厂退火的 600 合金为首选材料。西门子/KWU 设计的 SG 中用的是改进的 800 合金。

当工厂退火 600 合金在纯水中的 SCC 敏感性变得明显时,法国的新电站换用了 600TT(热处理)合金,实际上 690 合金验证计划也同时开始了(1978/79)。1984 年设计中

采用 690TT 合金的第一座法国 PWR 开始建造。英国第一座 PWR(Sizewell B)也将采用 690TT 合金(Airey 等,1990)。690 合金及改进的 800 合金两者都用于 SG 的更换(Stubbe 等,1990)。从 1989 年起,690 合金制的 SG 一直在运行。采用改进 800 合金制的 SG 的运行经验没有显示出与 600 合金的同类问题。约有 235000 根管了正在正常运行状态下工作着(Bouecke,1990)。

表 8-13 给出了三种材料的化学成分。

表 8-13 蒸汽发生器管材的化学成分(wt%,其它元素见表 8-8)

材料	C	Ni	Cr	Fe	Ti	Al	Co
Alloy 600[a-c]	0.010—0.050	≥70	14—17	6—10	≤0.5	≤0.5	≤0.10
Alloy 800[d,e]	≤0.03	32—35	20—23	≥39.5	0.15—0.60	0.15—0.45	≤0.10
Alloy 690[c,f]	0.010—0.030	≥58	28—31	7—11	≤0.5	≤0.5	≤0.10

a ASME 标准规范 SB 163; b RCC-M 标准规范 M 4101; c RCC-M 标准规范:715℃,5h 的最后热处理; d KTA 标准规范,为比较用的标准 800 合金(还见 8.7 节,表 8-31); e KWU 标准规范;冷加工管; f RCC-M 标准规范 M4105

图 8-12 表明了蒸汽发生器中危险的破坏点,并给出了这些点的简短描述。表 8-14 概括总结了这些问题和它们的出现情况、原因和抵消措施。

表 8-14 蒸汽发生器材料问题的总结(Bouecke 等,1989)

问题	出现范围	原因	补救措施
应力腐蚀开裂(PWSCC)[a]	世界范围,在 800 合金的 SGs 中不出现	在 U 形弯曲区域中有高的残余应力 600 合金的使用	去应力热处理 喷玻璃灯硬化 改换材料
微振磨损	世界范围	流动引起的振动	用减振装置来降低 SG 管的振动 改进机械设计
凹蚀;晶间腐蚀(IGA)	世界范围,在不锈钢支承板的 SGs 中不出现	管子支承板上钻孔 铁素体板材腐蚀性的化学工况	抗腐蚀材料制成的板 改进机械设计 改善水化学
耗蚀;点蚀	世界范围	低流速区 腐蚀产物和盐的沉积	水化学的全挥发处理 将 PO_4 的含量减少到 2mg/kg 管板的清洗
IGSCC[b]	特殊的蒸汽发生器型号		
IGA[c]		管子和管板之间的深缝隙 腐蚀产物和盐的沉积	改善水化学 消除管子和管板之间的深缝隙

a PWSCC:一回路水中的应力腐蚀开裂;b IGSCC:晶间应力腐蚀开裂;c 老的蒸汽发生器;d 新的蒸汽发生器。

• p.103 •

在腐蚀产物的释放以及 600 合金所特有的一回路水诱发应力腐蚀开裂(PWSCC)这些方面,一回路水化学与 SG 材料的行为是有关联的。腐蚀产物从 SG 材料的释放主要取决于含铬量:腐蚀速率的增加顺序是 690 合金、800 合金到 600 合金(Berge 和 Donati,

1981)。

一回路系统的水化学可由独特的技术要求来确定。二回路系统中有些地方存在着更复杂的水化学。

SG 二回路系统侧的腐蚀现象受到水化学、结构细节、SG 管材以及冷却系统中用的其它材料的影响。

沉积物和化学反应的存在取决于热力学条件，化学反应是由特殊的局部水化学、来自冷凝器泄漏的杂质浓缩或系统中其它材料产生的腐蚀产物所引起的。因此进行了蒸汽发生器的清洗。

由于这一复杂的情况，系统中观察到了各种类型的腐蚀，例如总腐蚀(失重)、应力腐蚀开裂(穿晶/晶间)、晶间腐蚀、点蚀、耗蚀、凹陷及微振磨损/磨损。过去 15 年来由于水化学从磷酸盐处理变为全挥发处理(AVT，见 8.3.2.2 节)总腐蚀(变薄)和耗蚀的发生率下降了(Paine，1990)。

• p.104 •

二回路中许多杂质是晶间腐蚀(IGA)与 SCC 的潜在来源。全球 SG 堵管原因的统计指出，这类破坏和 PWSCC 是占统治地位的破坏因素(据 ERPI 统计)。

由于已确定铅是水系统中的一种杂质，它成了最近研究课题之一。在从酸性到碱性所有的 pH 范围内 600 合金都出现了开裂。在含铅的实验室环境中观察到了穿晶及晶间 SCC。已发现当存在着铅时，在碱性 pH 中的腐蚀更加严重(Miglin 等，1900)。600 合金中的腐蚀比 690 合金严重。

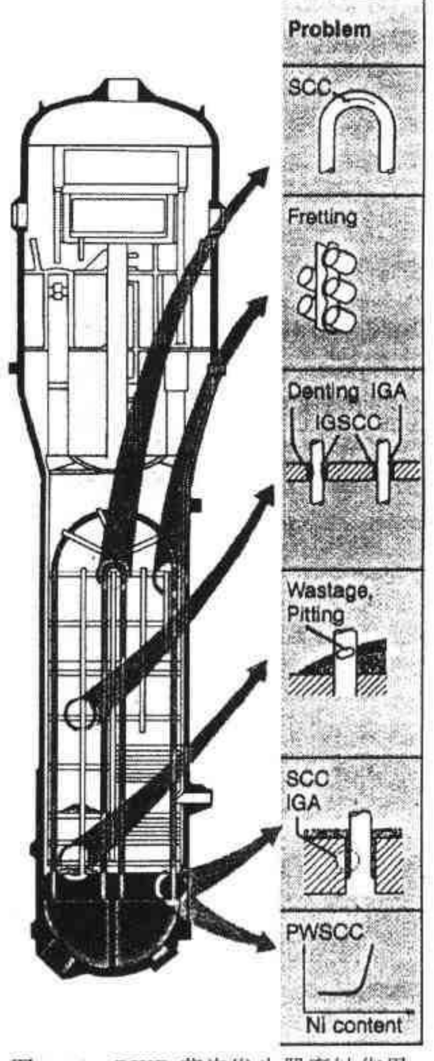


图 8-12　PWR 蒸汽发生器腐蚀作用特征的示意图(Doblecke 等，1989)

SG 材料在酸性硫酸盐溶液中的 IGA/SCC 是另一个有趣的课题。高浓度酸性冷凝器水可能是一些核电站中 IGA/SCC 生长速率高达 0.4mm/a 的原因。所以正在进行的计划是为了鉴定 600 合金及 690 合金的敏感性和取得关于各种化学添加剂作用的信息。

凹陷是一种特殊的腐蚀现象。如果采用普通碳钢作为隔板，SG 中就出现凹陷。因腐蚀过程而生长的氧化层使 SG 管子出现凹陷。选择抗腐蚀的隔板材料就能避免凹陷。

下面对三种合金特有的腐蚀行为进行简要总结。

8.3.8.2　600 合金一回路水应力腐蚀开裂(PWSCC)的观察

裂纹位于管子的 U 形弯头、管/管板的过渡区或凹蚀管的支撑板交叉处。裂纹是在轴向的晶间裂纹，但凹蚀管上也观察到了周向裂纹(Paine，1990)。PWSCC 的典型形貌见图 8-13。

在因制造或运行引起的内应力高于屈服强度处管于出现了裂纹。在 SG 制造时由弯

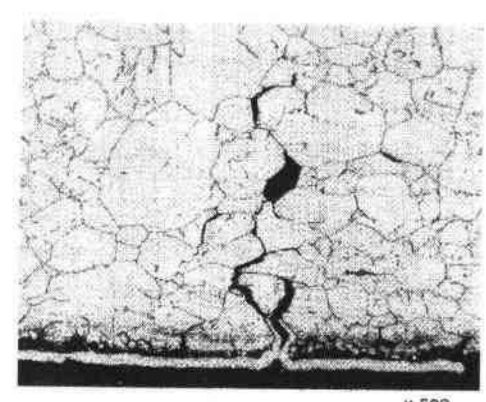


图 8-13 600 合金在 25000h 后一回路水应力腐蚀开裂的形貌(法国电力公司)

曲工序(U 形弯曲、校直)或管/管板连接使管子受到冷加工。

其它影响 PWSCC 的重要变量是冷却剂温度、水化学参数和显微组织,裂纹萌生的孕育期时间和裂纹的扩展两者都受到这些参数的影响。

方程(8-2)描述了开始开裂的时间(t_i,h)对应力 σ(MPa)和温度 T(K)的依赖关系(Berge,1987)

$$t_i = K\sigma^{-4}\exp(22000/T) \qquad (8\text{-}2)$$

K 是引入材料特性的参数。基于该方程,抵消措施曾集中在热处理上以减少运行电站 SG 的 U 形弯头应力 σ。

· p. 105 ·

另一个尝试过的抵消措施是所用合金的优化。1977 年以来,含碳量低(C≤0.03wt%)的 600 合金在 715(±15)℃进行了至少 12h 的热处理(TT)以松弛制管的残余应力和提供改进的耐蚀组织(Berge,1977)。

文献中得到的激活能 Q 变化范围很大,为 10—85kcal · mol^{-1} · K^{-1}(~40—360kJ · mol^{-1} · K^{-1})(Norring,1990)。在图 8-14 一个实验室型试验的分析中通过最小失效时间画一条线,对大多数敏感于 SCC 的工厂退火(MA)材料产生了一条较低的曲线。其斜率决定了激活能,该值约为 40kcal · mol^{-1} · K^{-1}(~160kJ · mol^{-1} · K^{-1}),这接近于碳在镍基合金中的体扩散激活能。该图还指出,相对于工厂退火材料来说,热处理改善了 SCC 性能,其因子为 2.5。然而热处理并没有使材料完全对 SCC 免疫。在役经验的分析也给出了 Arrhenius 关系,但最小失效时间的评定比较困难,得到了不同的激活能值。

在一回路技术要求所允许的范围内,据认为水化学对 PWSCC 的影响很小。

已经讨论了延长 600 合金 SG 寿命的不同措施。热段温度的降低减缓了裂纹的萌生和扩展,但是降低核电站功率是不可能接受的。已用了喷丸技术,使得管表面的应力状态改变,还有给管子加衬套或电镀镍。这些措施已经取得了一些改进。

通常在 15%的管子被堵后应进行修理,这时 SG 管材由 800 合金或 690 合金所代替。

尚未完全认识 600 合金对 PWSCC 的敏感性。把合金的含铬量从约 16wt%增加到

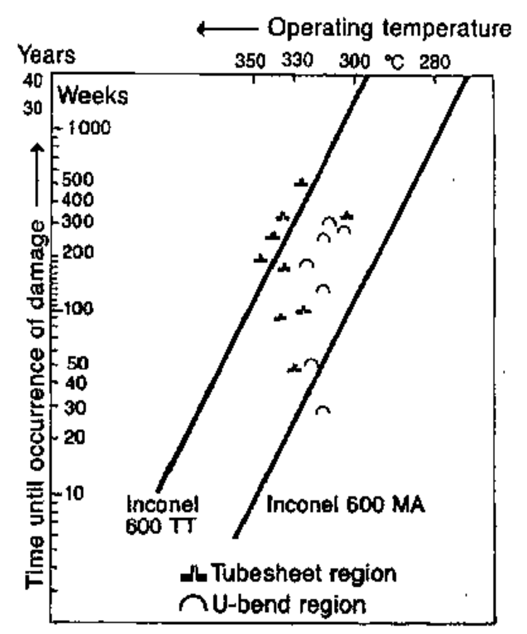


图 8-14 600 合金出现一回路水应力腐蚀开裂的时间与温度的关系(Stein 和 McIlree,1985)

19wt%后，尽管试验合金的显微组织还是和敏化材料类似，但其 PWSCC 抗力改善了(Donati,1987)。这就得出了结论，表面(钝化膜)的电化学性能可能比显微组织如敏化处理更加重要。最近水中 SCC 机理的理论(Andresen 和 Ford,1992)也将 600 合金包括在其模型之中了。

总之，600 合金的 PWSCC 看来是一个普遍的问题，它和系统安全性的关系仍然是讨论的焦点。

· p. 106 ·

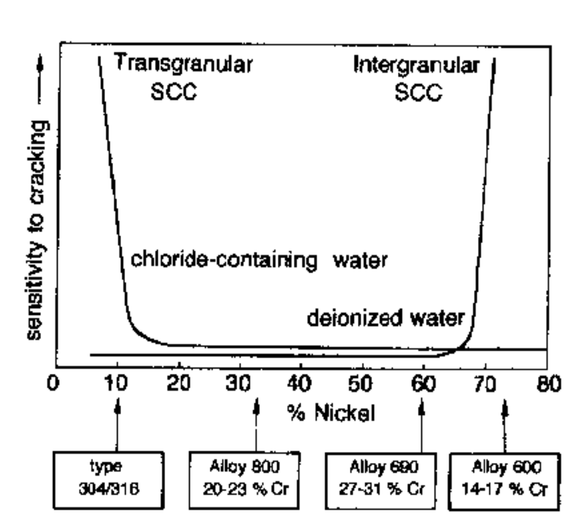


图 8-15 在含氯化物的水及去离子水中应力腐蚀开裂敏感性与含镍量的关系(示意图，Couriou 等，1960)

8.3.8.3 改进 800 合金的行为

800 合金是作为高温应用的耐蚀合金而发展起来的(见 8.5 和 8.7 节)。对 LWR 它用于西门子/KWU 反应堆，也用于一些 Candu 堆(见 8.5 节)。LWR 的技术要求(见表 8-13)不同于标准的高温情况(ASME N47)。选用 800 合金的一个重要方面就是它结合了对氯化物诱发应力腐蚀开裂很高的抗力以及对纯水开裂的免疫性(见图 8-15)。最近 Kilian 等(1991)对改进 800 合金及其与 690 合金的比较作了评述。

材料从化学成分及热处理上的优化(改进 800 合金)使之特别适于水堆环境。含碳量降到 $C_C \leq 0.03$wt%并与稳定化比 $C_{Ti}/C_C \geq 12$ 相结合，以便增加敏化抗力。通过合金化学成分的优化方法所改进的晶间腐蚀抗力见图 8-16。

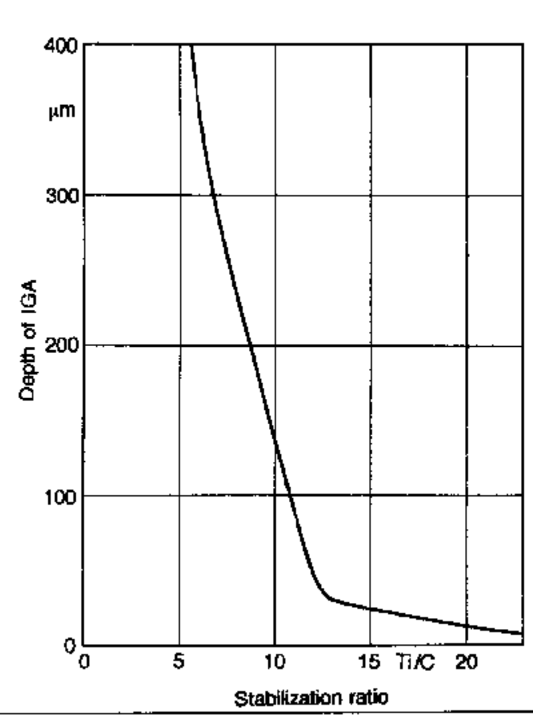


图 8-16 800 合金的改进($C_C \leq 0.04$wt%)与稳定化比(热处理为 650℃下 1h，Strauss 试验)的关系(Debray 和 Stieding,1972)

已对 800 合金 ASTM 标准中技术要求的化学成分作了进一步的改变，即提高了含铬量和含镍量的下限(分别为 20wt%和 32wt%)。

用大约 1000℃退火进一步降低碳的活性也有助于这一改进。

由于这一总体优化，所以在 LWR 运行温度下没有观察到对低温敏化的敏感性。

· p. 107 ·

在实验室试验中，把改进 800 合金与其它 SG 潜在管材相比较时，详细考虑 800 合金技术的要求是很重要的。特别是如果碳化物沉淀影响了腐蚀行为，就必须评价与碳的活性有关的化学和冶金因素。

改进 800 合金的点蚀抗力细节取决于水

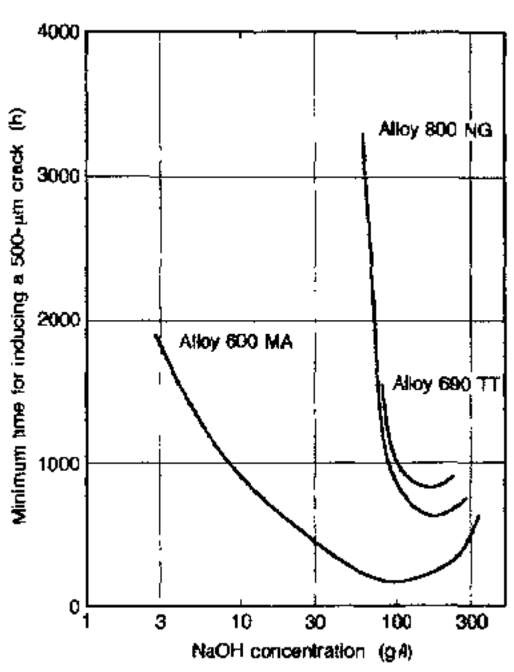


图 8-17 NaOH 浓度对 SG 材料腐蚀开裂的影响(Berge 和 Donati,1981)

化学的氧势。在还原性水的条件下未观察到点蚀。

在溶入氧及模拟湖水进入 SG 的情况下,观察到了"淤渣堆积"情况下 800 合金对点蚀的敏感性(Gonzales 和 King,1990)。形貌与酸性缝隙条件有时一致(其程度与 600 合金点蚀类似)。没有湖水时管子上出现的微小点蚀坑很浅(<5μm)。所以为使 SG 有满意的性能,严格控制空气进入和冷凝器泄漏是必要的条件。

氯化物诱发 SCC 通常是由含有氯化物的水和氧化性条件所引起的。在实验室试验中改进 800 合金对该机理不完全免疫。然而据认为这一条件远远超过了 PWR 所规定及控制的水化学条件(Bouecke,1990)。

在高浓碱性环境中,改进 800 合金会出现碱性 SCC,这时也存在着其它腐蚀现象如晶间腐蚀或均匀腐蚀。碱性开裂取决于各种参数,它是一个很复杂的现象。图 8-17 给出了与 600 合金/690 合金相比较的 800 合金行为的一个例子。这些材料对碱性条件没有一种是完全免疫的,所以不能允许高浓碱情况的存在。

无论在 LWR 还是在实验室试验中,都没有观察到一回路水的 SCC。改进 800 合金的 U 型弯管及胀管的零件在有高温水的高压釜中试验了 1200 天,在 PWR 中试验了 5 年。目前约有 235000 根管子的运行经验(第一代管子现在已工作了约 20 年)也证实该材料对 PWSCC 是完全免疫的。

硫酸盐处理的二回路水中曾观察到了耗蚀,这不是任何合金管材所特有的了。

8.3.8.4 690 合金的行为

• p. 108 •

当 10 多年前 600 合金的 PWSCC 变得明显时,在法国、日本和美国都曾考虑把 690 合金作为 SG 替代合金的首要选择。690 合金在一回路冷却剂中较低的腐蚀产物释放速率,并在"纯水"中没有 SCC 的危险使得这一材料成了首要替代选择。在可获得数据的评论性评述中,确定了使合金进一步优化的一些技术问题(EPRI,1989a)。至今还没有 PWSCC 的迹象。试验时间已达 30000h。

在异常的 SG"不良"条件方面仍然进行着各种碱性环境下 IGA 敏感性的讨论(也见图 8-17)。已经确定在 10%NaOH 溶液中其 IGA 比 800 合金轻。其点蚀抗力比 600 合金改善了。工厂退火(1040—1080℃)时间约为 10h,热处理(TT)的温度约为 700℃,其状况与含碳量(溶解度)有关,可能需要进一步的合金设计。

观察了电化学势对 SCC 的影响,对此需要进一步澄清,以便对 690 合金的长期腐蚀抗力建立信心。

8.3.8.5 轻水堆的蒸汽轮机材料

除了一些特有的差别外(如饱和蒸汽的温度较低或只是稍微过热的新蒸汽),LWR 汽轮机的运行条件类似于矿物燃料电站。首要关注的问题是材料对机械加载的抗力(如转子和叶片质量产生的离心力、不同初始条件和振动引起的可变热应力及应变)、磨蚀-腐蚀以及直到 160℃温度范围的 SCC 或腐蚀疲劳。

抵抗脆性断裂和疲劳裂纹生长要求 NDE 工序能限制裂纹尺寸。带有锻造转子的实心轴设计(长约 10m,直径约 3m)要求合适的淬透性和足够的韧性(断口外观转变温度 FATT<50℃,CVN>90J)。选用材料主要是 NiCrMoV 钢高纯锻件,它含有 3.5wt%Ni 及 1.5wt%Cr,含磷量很低($C_P \leq 0.007$wt%)。此外钢冶炼中 $C_{Si} \leq 0.07$wt%和 VCD 工序改善了均匀性。以高质量的锻件及最大限度降低表面应力的抗 SCC 设计概念(如喷丸、轧制工序),就能达到可靠的性能(Oeynhausen 等,1987)。已经看到世界范围内转子盘的平均寿命变化很大。

· p.109 ·

在发现汽轮机盘的 SCC 失效后,70 年代开始了广泛的研究发展计划(EPRI,1982)。据认为与寿命估价有关的环境状况以不同方式影响了裂纹的萌生和扩展。曾观察到含有 1.5-3.5wt%Ni 的钢在特定的水化学条件下(SO_2、CO_2 杂质,缝隙)能出现裂纹的萌生。高屈服强度(约 1000MPa)的汽轮机钢在高纯水中因氢致开裂而出现裂纹的萌生和生长(图 8-18)。然而环境增强裂纹生长出现在低或饱和氧的水中。降低表面的张应力、镀镍保护及控制水化学是减少裂纹萌生和生长危险的主要设计措施及电站运行措施。对于寿命

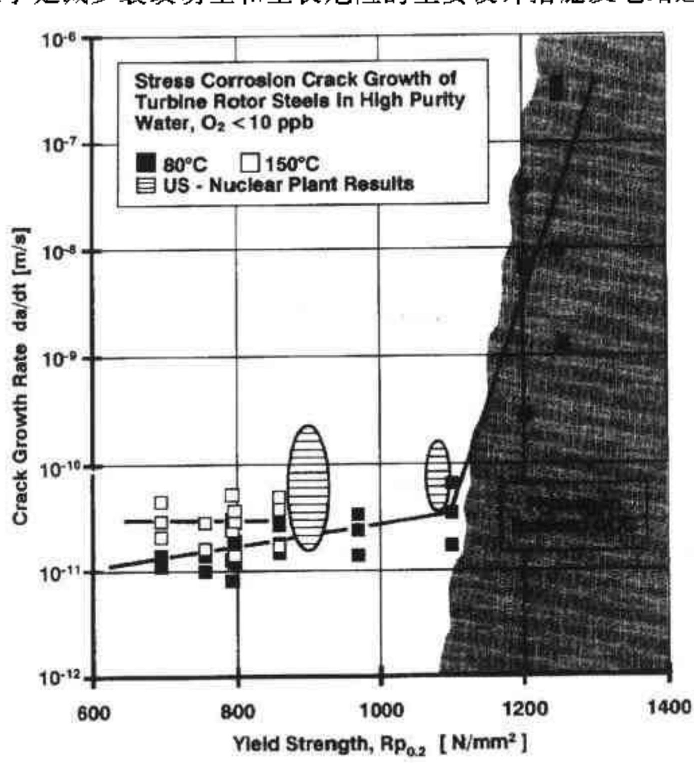


图 8-18 应力腐蚀裂纹的扩展对屈服强度的依赖关系(David 等,1990)

估价来说定期检查是必不可少的操作。由于数据的分散性很大而仍存在着问题，例如关于材料屈服强度(YS)和水化学对裂纹萌生及扩散的影响、还有回火脆性与SCC的关系方面存在着一些争议性的结果和论述。进一步阅读请参见Liu等(1992)的论文及反应堆材料环境降级会议的文集。

8.3.8.6 电站冷凝器

由于修理措施和降低了电站的可利用率，核电站冷凝器的失效造成了很大的损失。通过未处理的冷却水泄漏，失效也能对SG系统其它部件有很大影响。

典型的冷凝器是一个壳和管的热交换器，蒸汽在管外，冷却水在管内，蒸汽表面冷凝器一般直接位于低压汽轮机的下游处。在最近的冷凝器腐蚀评述中(Beavers和Agrawal，1987；Schleithoff和Schmitz，1989)考虑了材料及腐蚀失效方式。也出现过机械失效(疲劳，微振磨损)。已广泛应用的三种合金是铜基合金、不锈钢和钛。

铜合金(Cu-Ni黄铜)敏感于许多失效方式：磨蚀-腐蚀、环境增强开裂、电化学腐蚀、蒸汽冷凝腐蚀。合金元素损失以及硫化物腐蚀。然而在许多淡水应用中它们工作得很好，其热传导优于其它冷凝器材料。

对不泄漏冷凝器的要求导致了特殊不锈钢和钛的应用。这些材料的抗力远高于大多数铜合金。为降低点蚀和缝隙腐蚀，不锈钢中必须有高的含钼量。对腐蚀性的微咸水及海水推荐使用钛。如果电化学条件不利，钛有一定的氢脆危险(要求对阴极保护系统有适当的控制来避免它)。在选用优化材料的情况下，适当的设计和仔细的保养(如清洁的冷凝器管)对获得最佳性能也是必要的。

8.3.9 摩擦和磨损

由于与水系统的相互作用，难以用固体润滑剂对滑动表面作连续保护，所以在水或蒸汽系统中一般不可能用润滑剂来改善摩擦或磨损抗力。此外在水系统中润滑剂的某些成分是不允许的(潜在的腐蚀危险)。由于对粘附磨损、磨损咬合、微振磨蚀等的敏感性，无表面保护的标准奥氏体和铁素体结构材料是不适合使用的。传统上钴基合金用作滑动条件下的硬质表面材料。另一方面这些钴基合金大大加剧了"人-雷姆"问题(见8.3.7节)。所以在全世界考虑了钴基合金的替代材料(见如Hofmann等，1988；Airey，1987；EPRI，1989b)。表8-15给出了这些合金的例子。

Stellite-6是钴公司的钴基合金所用的商品名称。也用了类似成分的其它合金。在钢的表面堆焊两或三层。通常宏观洛氏硬度为HRC>38(VPN>400)，这主要是由Co-Cr树枝晶内很硬的碳化铬和碳化钨引起的。

Deloro公司对一组堆焊或喷熔沉积的镍基合金选用了Colmonoy这一商品名称。金属硼化物提供了与Stellite相类似或更高的硬度，这取决于化学成分的细节。

Everit-50是德国Thyssen-Edelwahlwerke公司生产的一种铁基合金的商品名称。合金有奥氏体树枝晶组织，枝间为碳化物相。其硬度略高于Stellite-6。在较高的温度(400—500℃)下，奥氏体有变得不稳定的趋势(形成铁素体)，但在LWR的运行条件(约320℃)下不发生分解。

表 8-15　硬质表面合金和抗磨损结构材料的成分

合金	名义成分(wt%)									
	Fe	Cr	Ni	Co	W	Mo	Si	Mn	C	其它
Stellite 6	2	28	2	a	4	1	≤1.5	≤0.5	1.2	
Colmonoy 5	3	11	a	—	—	—	3.6	—	0.6	2B
Everit 50	a	25	2	—		3.2	0.3	0.7	2.5	
17-4pH [b]	a	16	4			0.1	0.3	0.8	0.04	
440C-steel [b]	a	17	0.4			0.5	0.5	0.4	1.0	0.3Nb3.2Cu
Nitronic60 [b]	a	17	8	—	—	—	4	8	0.1	0.13N
AntinitDUR300 [b]	a	21	8	—			5	6.5	0.12	
CeniumZ20	a	27	17.5	—	2	9			0.3	
LC—1C [c]										20% Ni Cr-粘合剂 其余为 Cr_3C_2

a 余量；　b 结构材料；　c 爆炸-枪-涂层;碳化物合并的专门工艺。

• p. 111 •

还有其它硬基体的铁基合金,爆炸枪("D-枪")工艺(联合碳化物公司)在 Ni-Cr 基体中形成了 FeCr-σ 相或碳化铬,由此得到的硬基体从耐磨性的观点来说是足够的。作为结构材料(不需覆盖层)X-750 合金也适合于某些用途。

除了摩擦和磨损以外,还必须试验其它性能如应力腐蚀、磨蚀、气蚀现象、耐热冲击性、焊接和加工性能。作为最终验证必须进行部件试验。应当记住摩擦和磨损是"系统性能"。

总之现在有了可用的合金,其性能可与 Stellite 相比但却不含钴,所以"人-雷姆"问题(见 8.3.7 节)的减少是可能的。"摩擦和磨损"课题与安全并无联系,但从技术上在这方面不断的改进(如降低成本)是必要的。

8.4　加压重水堆(PHWR)

8.4.1　PHWR 概述

PHWR 采用重水作为慢化剂。这类堆有各种变体:如用重水作为慢化剂而冷却剂用重水(Candu,Atucha)、轻水(英国的 SGHWR)或 CO_2(法国)。大多数这种堆中慢化剂处于低压之下,环绕着独特的燃料元件的压力管是压力边界。由于安全的原因,对这些压力管给予了很大的注意,这些压力管经受了很高注量的辐照,而且管壁必须很薄。为避免这些问题,一些反应堆中用了外压力容器中的高压慢化剂(如 Atucha 型)。

下面将考察加拿大开发的 Candu 堆材料工艺(Candu 是 Canadian Deuterium Uranium 的缩写)以说明 PHWR 系统,这种堆型已建成了 29 座。1962 年 20MW 电功率的原型 Candu 核动力示范堆(NPD)获准投入了使用,并用来开发运行原理和部件。1968 年以来加拿大和其它国家设计了各种电站,其电功率范围为 500—900MW。由于力学性能不足以保证破损前的泄漏问题,NPD 在工作了 25 年后于 1987 年停堆退役了。

• p. 112 •

Candu 型反应堆热传导系统的流程简图见图 8-19(Kessler,1983)。Candu 堆的主要特

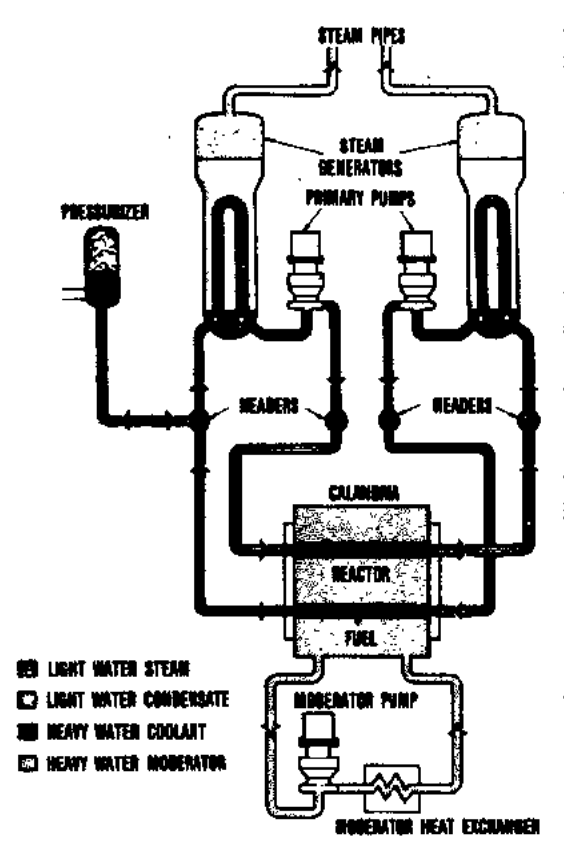


图 8-19　Candu 型反应堆热传导系统的流程简图(Kessler,1983)

点是单独的水平燃料通道即压力管,燃料棒束支撑在管中并为重水所冷却。在同心的排管容器管内充气(N_2 或 CO_2)的环形间隙包围了压力管用以隔热(见图 8-20)。这样就隔离了热的一回路侧冷却剂与周围冷的重水慢化剂。几百个燃料通道水平排列在称为"排管容器"的反应堆容器内。在排管容器内的重水有自己的冷却系统。每根压力管作为一回路系统的一部分,它的进出馈管与泵和蒸汽发生器相连接。在二回路系统以轻水作冷却剂来产生蒸汽供给汽轮发电机系统。Candu 堆的一些技术数据见表 8-16。

• p. 113 •

Candu 堆 600MW 电功率的排管式反应堆容器直径约为 7.6m,长度约为 6m。对 70℃的温度和约 1bar 的压力。壁厚约为 30mm。反应堆大楼为预应力混凝土结构。一回路水化学特征与 PWR 相同(见 8.3.2 节)以保证锆合金与系统的相容性。为抑制辐照分解所产生的氧,用的是溶解氘而不是氢。

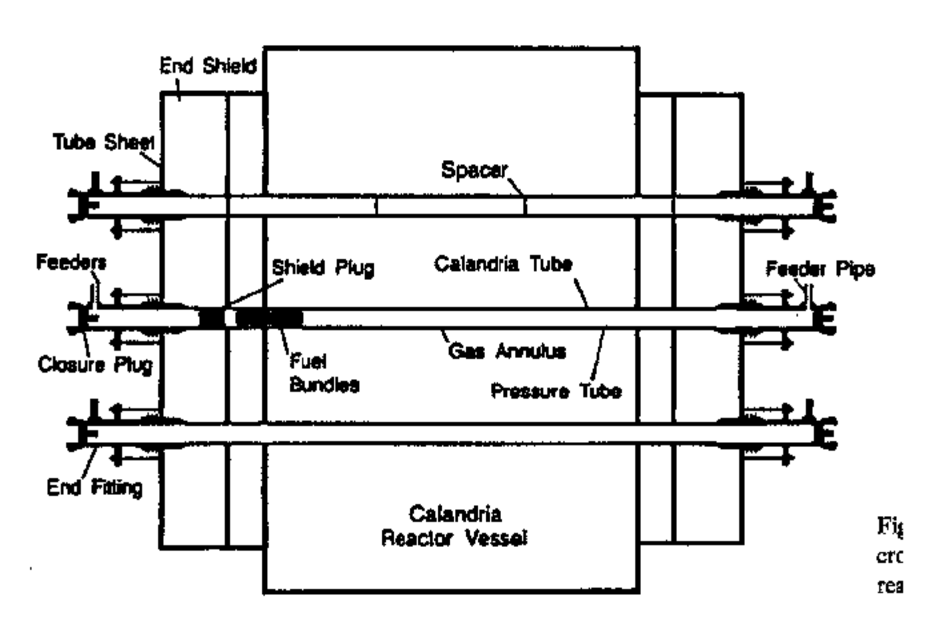


图 8-20　Candu 堆横断面简图(Fields,1988)

表 8-16 PHWR 特有的技术数据一例(600MW 电功率 Candu 堆)

技术数据	数目,尺寸或物理值
压力管数量	380
长度(m)	6.4
外径(mm)	103
壁厚(mm)	4.1
冷却剂压力(bar)	100
入口温度(℃)	267
出口温度(℃)	310
最高快中子流量($nm^2 \cdot s^{-2}$)	3.5×10^{17}

8.4.2 排管式反应堆容器中的结构材料—要求和选材

由于排管式反应堆容器的温度和压力都很低,所以没有超过 PWR 技术要求的特殊之处。类似于 LWR 所设计的部件,用的也是碳钢。

LWR 材料的主要总体要求也适用于最高温度约 310℃、最高压力约 100bar 的单独压力管。它们的设计必须符合 ASME BPV 法规的概念。

由于 Candu 堆装料为天然铀,堆芯中的所有材料都要有中子经济性。所以压力管和排管容器管必须用锆合金制造。早期的 PHWR 用的是 Zr-2 压力管。约十年满功率运行后的检测表明,有氧和氢的加速吸收。这一观察促使了早期 Candu 堆的换管工作。现在压力管的标准材料是 20－30%冷加工的 Zr-2.5Nb 合金,并经 400℃下 24h 去应力处理。

图 8-20 的反应堆简图上给出了排管式反应堆容器和三个燃料通道。压力管和其外以退火 Zr-2 制造的排管容器管(内径约 125mm,壁厚 1.5mm)的详细情况可见其它的文献(Fields,1988)。

燃料通道管的一端牢牢地固定在端屏蔽上,而另一端则可自由地在轴承上运动,这就适应了热膨胀及轴向伸长。环绕它们的排管容器管是两端固定的。为了避免锆合金与碳钢或不锈钢焊缝中形成脆性金属间化合物的危险,采用了机械连接或者是滚压或扩散结合连接(Cooper,1983)。

设计上总是要求热的压力管与冷的排管容器管分离开,这是由安装卡紧弹簧来实现的。冷热管间的这种接触是因为压力管中曾因氢化物延迟开裂机理而产生 2m 长快速扩展裂纹的原因(Field 等,1985)。

辐照环境下使用的堆芯部件必须有足够的辐照抗力。由于蠕变及生长机理它们要承受变形。外压力(排管容器管)引起的轴向伸长、直径增加及椭圆度等就必须有更多的监测方案和广泛的维修工作。监测程序为形状变化提供文件以说明与设计的相符性。

· p. 114 ·

由于在反应堆运行时材料性能发生变化,也必须有监测计划以便用 NDE 跟踪腐蚀行为、力学性能、还有裂纹的萌生及扩展。同时,在这些监督计划中所作的研究已取得了许多信息。

下面报道材料性能方面的一些主要观察结果。更详细的内容由 ASTM"核工业中的

锆"会议所给出(如 ASTM,1989)。Simpson 和 Martin(1983)对 Candu 堆中所用的其它材料作了总的评述,也见本卷第 6 章。

应当提到,Zr-2.5Nb 合金主要用于 Candu 堆,也在独联体切尔诺贝利型反应堆中用作冷却剂通道。所以这种材料的数据库只限于这些堆的计划。LWR 堆芯结构部件所用的锆合金(Zircaloy)可以获得更多的资料。在 Atucha PHWR 系统中用了 Zr-4,其设计和性能分析用的是 LWR Zr-4 及其优化牌号 Zr-4PCA-S 的数据库(Maussner,1991)。

8.4.3 PHWR 回路系统中结构材料的行为

对压力管的主要环境影响是氧化、氢化、辐照诱发几何变化(蠕变、辐照生长)、以及腐蚀(氢化)和辐照对力学性能(主要是断裂韧性)的共同影响。

8.4.3.1 氧化和氢化

锆合金在水中的腐蚀机理是氧化和氢化的共同作用,它敏感于显微组织、成分、环境条件如温度、水化学和中子注量率。堆外试验表明,去应力处理改善了腐蚀抗力。典型的氧化特征是其动力学从抛物线逐渐变为线性,证据是压力管高温区的金属/氧化物界面上有薄的阻挡层,在外部有多孔的氧化层。利用对取自堆运行 15 年以上管子的峰值氧化物厚度及氘浓度的监测,现在已系统地评定了 Zr-2 和 Zr-2.5Nb 的长期行为。图 8-21 所示是 Candu 压力管热端的峰值氧化物厚度与时间的函数关系。

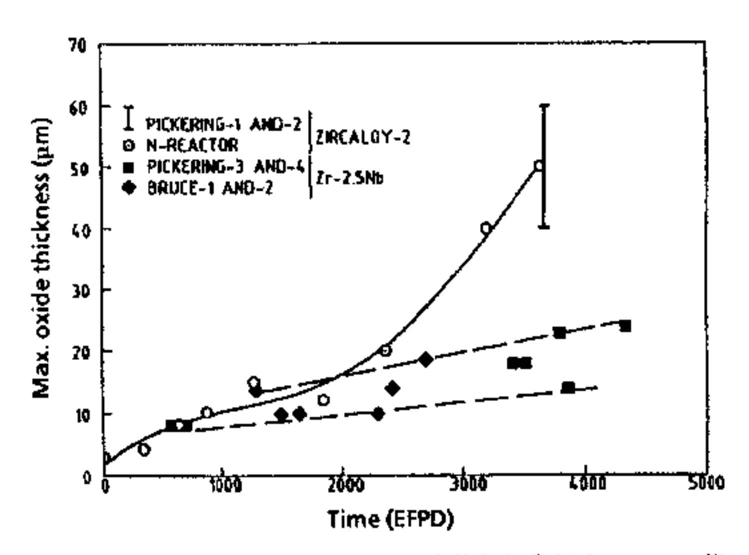


图 8-21 PHWR 条件下 Zr-2 及 Zr-2.5Nb 压力管的氧化行为(Urbanic 等,1989)

在 4500 等价满功率天(EFPD)后,Zr-2.5Nb 的氧化速率仍然接近于线性。Zr-2 压力管的数据给出了氧化速率加快的明显证据。加速原因还不完全清楚。一个可能的解释是厚氧化膜的作用(ASTM,1989)。为了定量说明 Zr-2.5Nb 和 Zr-2 氧化行为的差别还需要更多的工作。

在管子中测得的氘(氢)吸收如图 8-22 所示。氢吸收是与氧化行为相符的。由于也可能有其它的 H_2 来源,如从外界吸收氢,对 Candu 堆燃料通道来说难以找到氢吸收与氧化之间的定量关系。发现氢化物中绝大多数是 γ 氢化物(ZrH),但在氢含量高时,已鉴别出

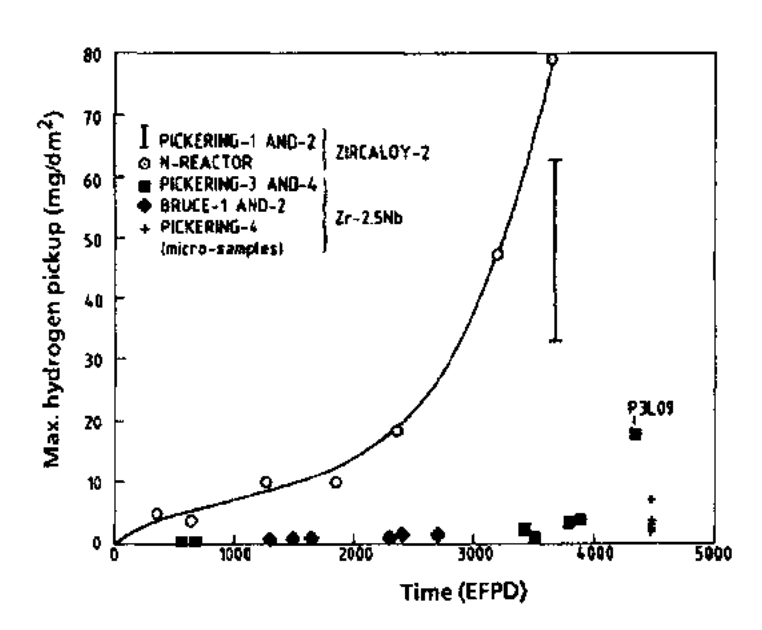


图 8-22 Zr-2.5Nb 及 Zr-2 压力管的长时间氢吸收(Urbanic 等,1989)

材料中还有少量 δ 氢化物及 ε 氢化物。图 8-22 表明,与 Zr-2 相比 Zr-2.5Nb 吸收氢较少。然而 Zr-2.5Nb 对氢化物延迟开裂的敏感性较高(Cheadle 等,1987)。所以允许的 H_2 吸收量低于 Zr-2。

8.4.3.2 力学性能

· p.115 ·

在有关标准如核级 Zr-2.5Nb 的 UNS R 60901 中可以找到用于验收试验的力学性能。

环境相互作用引起的性能降级是与断裂力学相关联的。性能受到氚增强吸收的影响。断裂韧性的降级导致了核动力示范堆(NPD)的停堆,该堆的压力管材料是 Zr-2(Coleman 等,1989)。

· p.116 ·

长期辐照后测定的断裂韧性值见图 8-23。可以看到韧性的降低和 DBTT 的升高,这就引起了堆运行温度范围下要减小临界裂纹的长度的,此时快中子注量约为 $6\times10^{25}n/m^2$,最终积聚的氚有 1.9at%。

各个研究者都已认识到(见 ASTM,1989)氢化物的形貌和浓度对达到临界断裂韧性值是很重要的(如 Wallace,1989)。为了防止氢致延迟开裂,其间已建议采用一些抵消措施如降低含氢量、减小临界裂纹尺寸和应力(Simpson 和 Coleman,1990)。

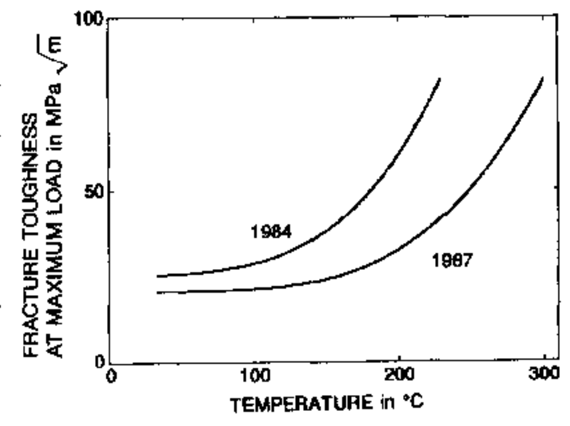


图 8-23 NPD 堆中 Zr-2 压力管材的断裂韧性随辐照时间增长的降级(Coleman 等,1989)

8.4.3.3 PHWR 锆合金的辐照蠕变和生长

在 LWR 燃料元件锆合金的结构中及 PHWR 排管容器管/压力管系统中已观察到辐照生长和蠕变现象。辐照蠕变定义为与中子注量率及应力相对应的材料应变。辐照生长是材料无应力时因辐照出现的恒定体积下的形状变化，30 多年来已作了很大努力，试图测定并认识结构材料中中子注量率、温度、应力、显微组织和合金化学成分的影响（如 Woo 和 McElroy，1988）。已把尺寸变化归因于应力诱发蠕变和与应力无关的辐照生长应变的共同作用。最近 Fidleris（1988）已对各种锆合金辐照蠕变及辐照生长作了评述。已经指出了六方各向异性锆合金的复杂行为。没有观察到合金因空洞或空腔引起的体积变化。辐照生长及蠕变与宏观（温度、应力、注量率和注量）和显微组织参数（织构、合金元素、冷加工等）以及它们组元间的相互作用密切相关。

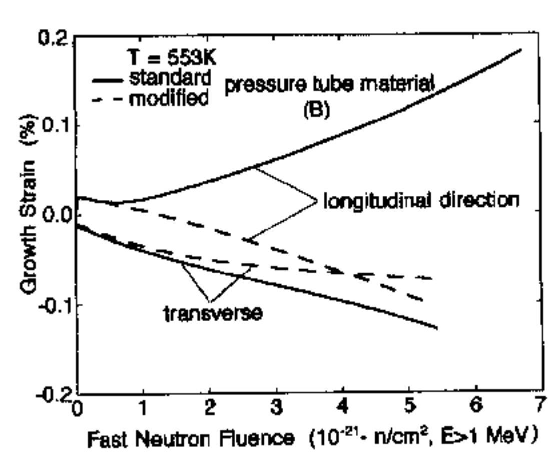


图 8-24 制造方法对 Zr-2.5Nb 生长应变的影响（趋势性曲线基于 Fleck 等（1988）的数据）

另一方面这些性能对辐照效应的依赖关系是材料优化的关键。从 Candu 堆测得标准 Zr-2.5Nb 压力管的塑性延伸速率为每堆年 4mm 数量级，超过了设计的限定值，看来这主要是由于辐照蠕变各向异性的轴向分量所致（见 Fleck 等，1988）。图 8-24 作为一个例子，表明了制造方法的改进对管材轴向应变的影响。标准管的横向也表现出负应变。基于晶体的织构解释了这一差别。

• p. 117 •

高注量下观察到了生长的加速。特殊的显微组织特征与再结晶状态锆合金的加速辐照生长有关（Griffith，1989）。由于显微组织随注量有很大的变化，把低剂量关系外推到 10^{26}n/m² 及更高的注量（设计目标）常常是有风险的。

对于部件的设计来说，必须使尺寸变化与宏观参数如温度、应力、注量率及注量联系起来。例如（Ross-Ross 和 Fidleris，1993）基于注量率、环向应力和温度的简单函数，评估压力管辐照生长及蠕变的设计方程式为：

$$\dot{\varepsilon} = 3.18 \times 10^{-29}\phi\sigma_t(T - 160) \tag{8-3}$$

式中 $\dot{\varepsilon}$ 是应变速率（h^{-1}），ϕ 是注量率（$n \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$），$\sigma_t$ 是环向应力（MPa），T 是温度（℃）。今天用于设计的方程式更加复杂，它把辐照蠕变及辐照生长分开了，并包含了各向异性因子、织构和注量阈值。

可以在别的文献中找到 Zr-4 和 Zr-4PCA-S 的数据（Garzarolli，1990；还有本卷第 6 章）。

8.4.4 Candu 堆蒸汽发生器中的材料

蒸汽发生器（SG）中材料的选用要与 Candu 堆系统相容（Cooper，1983；Vandeth 和 Hemmings，1976）。选择典型 U 形弯管型蒸汽发生器管材的主要标准是腐蚀抗力。早期电

站所用 SG 管材是 600 合金和 Monel 400，后来用了 800 合金（见表 8-17）。技术要求比 ASME SB-163 中的更为严格。为了避免管子一回路侧及二回路侧的腐蚀，LWR 的水化学要进行控制。

表 8-17 Candu 堆蒸汽发生器管材 M-400、600 合金及 800 合金的成分(wt%)(Vandeth 和 Hemmings，1976)

成分	M-400	合金 600	合金 800
Nickel	63.0—70.0	≥72.0	32.5—35.0
Chromium	—	14.0—17.0	21.0—23.0
Iron	≤2.5	6.0—10.0	残量
Carbon	≤0.3	≤0.03	0.03
Manganese	≤2.00	≤1.00	≤1.00
Sulfur	≤0.024	≤0.015	≤0.015
Phosphorus	—	≤0.015	≤0.015
Nitrogen	—	≤0.05	≤0.03
Copper	残量	≤0.50	≤0.75
Silicon	≤0.50	≤0.50	≤0.75
Aluminum	—		0.15—0.45
Cobalt	≤0.015	≤0.015	≤0.015
Titanium	—	—	≥0.35
Ti/C	—	—	≥12
Ti/(C+N)	—	≥5	≥8

• p. 118 •

水化学对回路中所用的碳钢保证了可以接受的低腐蚀速率。在一回路沸腾的情况（沸腾压力重水堆(BPHW)）水中的含氧量增加了，Monel 的腐蚀速率因而增长了 10 倍（见表 8-18）。在 BPHW 堆的运行条件下曾认为 800 合金的晶间腐蚀敏感性低于 600 合金。

表 8-18 Candu 堆-回路中腐蚀产物释放速率的近似值(Vandeth 和 Hemmings，1976)

材料	释放速率(mg[metal]dm^{-2} · d^{-1})	
	PHW 堆	BPHW 堆
M-400 [a]	0.02	0.15—0.5
I-600 [b]，I-800 [c]	0.02	0.02
碳钢	0.3	0.3

a Monel； b 600 合金； c 800 合金。

在 SG 管子的技术要求中辐射域的考虑也是很重要的。把含钴量的最大平均值降到 0.015%，以及用低镍的 800 合金来代替 600 合金（镍是 ^{58}Co 的来源）减轻了辐射域（活性迁移）问题。

常常利用很严格的水化学技术要求来控制二回路侧的腐蚀，使产生的不希望杂质和腐蚀产物量减到最少。

对所有压力边界材料规定了零延性温度为-6.7℃(20℉),以避免水力试验问题或可能的制造失效和运行限制。对如 ASME SA-508-cl.2 钢板用了一些更严格的超声检查标准。

在 PHWR Atucha 的蒸汽发生器系统中用了 PWR 设计的改进 800 合金。

8.5 快增殖堆(FBR)的结构材料

8.5.1 一般背景

在40年代末建成了第一代低功率实验快堆以演示增殖原理和取得核数据(Judd,1981)。在本卷中也称为液态金属反应堆(LMR)的快增殖堆(FBR)是为了更好地利用铀资源而开发的。用一定量的铀,一座 FBR 能产生比一座 LWR 热堆至少要高 60 倍的能量。利用 FBR 技术,全世界铀资源能产生两倍于煤资源的动力。现在的讨论并不着重于增殖方面,而是集中于钚的燃烧。

今天的 FBR 通常选用液态钠作为冷却剂。一度也曾用过别的冷却剂如钠-钾混合物(英国 Dounreay 快堆(DFR))、氦或蒸汽,但后来这些选择方案都放弃了。最近独联体堆的设计者提出利用液态重金属铅作冷却剂(Orlov 和 Adamov,1991)。

钠冷堆还未到达商业应用的状况。只有当其发电费用和安全特性两者都达到了与 LWR 相同的水平,FBR 才会进入商业运用的阶段。全世界有各种设计的 FBR,这都是 FBR 发展的重要计划(见本卷第 1,3 及 11 章)。

· p. 119 ·

在法国、英国、独联体、美国、德国、日本和印度等七个国家已深入开发了 FBR 工艺,但英国、德国和美国现已大大地削减了它们的计划。从 1959 年以来,前苏联的实验堆 BR5/BR10 一直在运行,美国的 EBR-2 则是从 1964 年起一直在运行。最近中国也开始了 25MW 电功率 FBR 的初步设计和试验工作,以便为将来的工艺奠定基础。

关于 FBR 工艺进展的资料可以参阅近 20 年来各种国际会议的论文集(见一般读物)。在 Avignon 会议(LIMET,1988)及京都会议(AESJ,1991)上已提交了 FBR 工艺状况的评述。

钠冷 FBR 设计概念主要是由冷却剂的热性能及核性能所决定的:良好的热传导、小的慢化效应和低的中子截面。钠的熔点为 98℃,这要求对装载系统进行预热或采取一些维护措施。与其它反应堆系统如 LWR 相比,钠的沸点高(892℃,1bar)允许有高的冷却剂温度和很低的系统压力(除了水-蒸汽回路)。迄今采用了两种主要的设计概念:回路及游泳池概念。

图 8-25 对游泳池型反应堆给出了 FBR 热传导系统的总流程图。铀/钚氧化物燃料芯体产生的热传到中间热交换器(IHX)上。IHX 把一回路系统中子活化的钠与二回路系统隔开。二回路系统的主要部件是蒸汽发生器(SG)。水在 SG 中由热交换器管束中的钠所加热。所产生的蒸汽在带有汽轮发电机系统的水的三回路中生产出电能。系统和部件的主要设计特点见表 8-19。

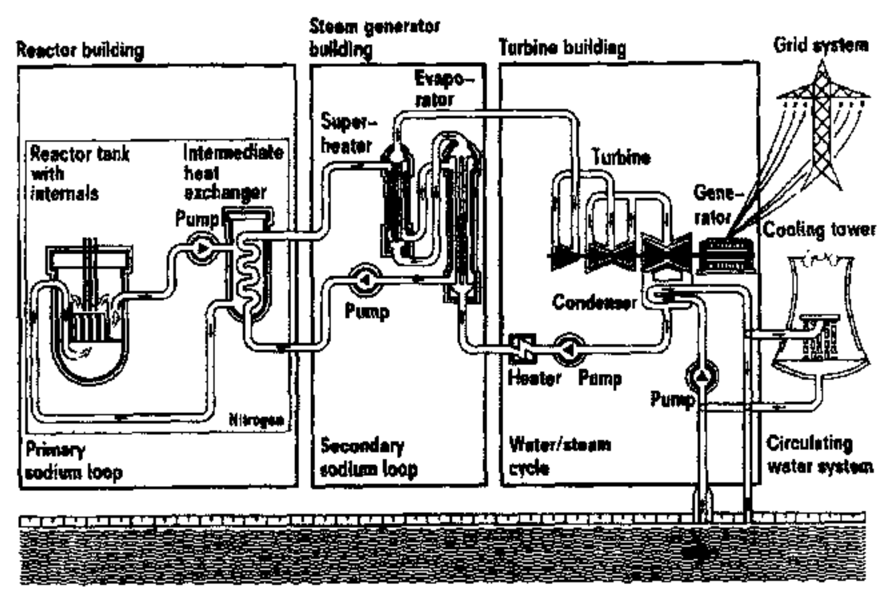


图 8-25　FBR 式回路的总流程图

表 8-19　FBR 的设计特点和技术数据(Kessler,1983)

技术	单位	美国	法国		英国	前苏联	德国	日本
		FFTF	凤凰堆	超凤凰堆	PFR	BN 600	SNR-300	文殊堆
反应堆功率	MW_{th}	400	563	3000	600	1470	762	714
	MW_{el}		250	1200	250	600	312	300
一回路		loop	pool	pool	pool	pool	loop	loop
堆芯入口温度	℃	320	395	395	394	380	377	397
堆芯出口温度	℃	480	560	545	550	550	540	529
堆芯直径	cm	91	139	366	147	206	178	179
反应堆容器直径	m	6.2	11.8	21	12.2	12.8	6.7	7
容器高度	m	13.1	9.8	19	14		13.9	18
容器壁厚	m	0.07	0.15	0.04	0.02		0.04	0.15
蒸汽状态压力	bar	[a]	163	177	128	142	160	125
温度	℃	—	510	487	513	505	495	483
运行开始时间		1980	1973	1988	1975	1980		计划中

a 没有蒸汽发生器。

· p. 120 ·

如法国的 Rapsodie、日本的 Joyo 和德国的 KNK-2 实验堆都属于游泳池型设计。具有原型特征的反应堆(Kessler,1983)也是游泳池型的(美国的 FFTF、前苏联的 BN350、日本的文殊及德国的 SNR-300)。电功率为 1200MW 的第一座商用规模的示范核电站超凤凰1(SPX-1)也是游泳池型的,英国的原型快堆(PFR)和欧洲快堆(EFR)也是如此。目前美国规划的新一代 LMR 是游泳池型的(Gyorey 等,1992)。在游泳池型中一回路冷却剂系统的部件装在一个很大的单一游泳池容器之中(见图 8-26)。

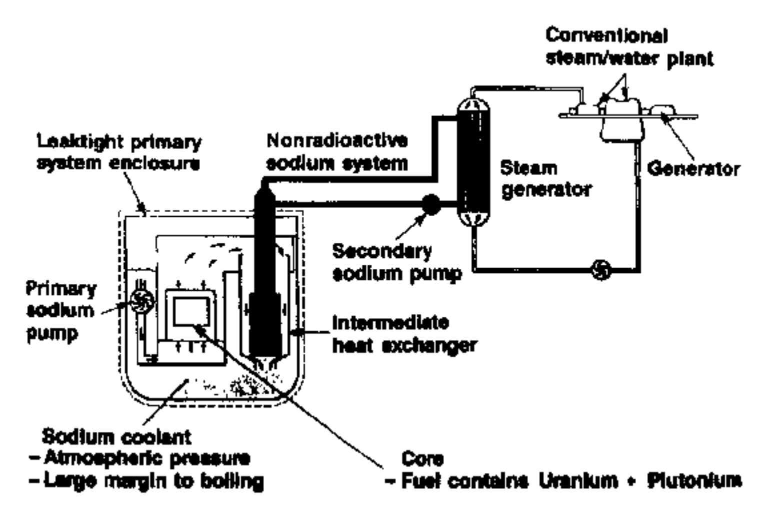


图 8-26　游泳池式 FBR 的示意图

来自一回路泵，温度约为 400℃的钠进入了堆芯。流过堆芯时钠受到加热（$\Delta T\approx$150K）。然后热钠流进堆芯上面的钠游泳池，并从顶部到底部通过中间热交换器而冷却到约 400℃。一回路的钠泵保持了冷却剂的流动。内部容器结构必须把离开堆芯的热钠与冷钠隔开。

· p. 121 ·

主要的设计结果来自钠与空气和水可能的自发反应。用氩或氮来防护一回路系统内的放射性钠。在冷却剂系统中及一回路部件周围的全部钠的自由表面都为这样一种惰性气体所覆盖。一回路冷却系统的放射性钠用中间热交换器管的薄壁（～1mm）与非放射性钠隔开。必须采取特别措施以避免因二回路系统中压力增加和钠与水化学反应引起的蒸汽发生器管的破损。

正常运行条件下热传导系统中的钠化学不如 LWR 的水化学那样复杂。结构材料与钠的相容性要求控制钠中的含氧量和含碳量。一般核级钠中氧低于 10ppm，碳低于 20ppm。这两种杂质与氢化钠一起用冷阱系统来限制，其含量由各种手段来控制。覆盖气体为氮时必须控制氢和水分的含量以避免可能发生的与材料的相互作用。如 Borgstedt 和 Mathews（1987）已对用于钠冷堆的主要化学问题作了评述。

水-蒸汽系统的水化学类似于同样温度范围下常规电站铁素体锅炉的运行。由于排走液态金属后金属表面为一层钠膜而受潮，在役及维修工作需要特别谨慎。例如钠膜与周围空气中水蒸汽的反应所形成的富碱环境使得部件处理时或清洗前有发生晶间腐蚀或应力腐蚀开裂的危险。采用了不同的清洗工序。如果有水的话，就必须以适当的工序控制来排除碱引起的应力腐蚀开裂。

8.5.2　对材料选择的要求

不同于 LWR 系统的最重要之处是较高的温度（约 550℃）和低的系统压力（PWR 为 158bar，而 FBR 仅为 6bar）。而且在系统的温度瞬态情况下（如停堆时），液态金属优良的热传导性能使金属结构中产生了很快的温度变化。其结果是热源的一次应力很高而二次应力很低。要求有足够的高温（蠕变）强度和结构稳定性。所以把 LWR 材料总的要求（见

表 8-6)用于 FBR 时，在某些方面要作些改变，这些要求总结在表 8-20 中。

表 8-20 对 LWR 及 FBR 核电站结构材料的设计要求

设计/质量标准	LWR	FBR
韧性	+	+
强度	+	+
厚大锻件的淬硬性	+	(+)[a]
可焊性	+	+
腐蚀抗力	+	+
辐照行为	+	+
核应用的特殊要求	+	+
蠕变断裂强度和延性	−[b]	+
受热老化效应	(+)	+
疲劳	+	+
蠕变疲劳	−	+
疲劳/蠕变裂纹生长	+[c]	+
用于非弹性分析的数据($\sigma-\varepsilon-T-t$)[d]	(+)[e]	+

( ):小范围。

a 用于 SG 管板和反应堆顶盖； b 用于奥氏体/铁素体铸件； c 只对疲劳； d 也是构造方程所需的； e 只对弹性塑性行为

• p. 122 •

材料的选择过程原则上和 LWR 相同(见图 8-3)。由于得到材料的数据需要作很大的努力，实际中只能对有限的材料进行合格鉴定。特别是长时间性能的测定更是如此。随着温度的升高，扩散过程及结构不稳定性变得重要了。所以 ASME 法规对力学性能的使用规定了温度限制，对铁素体合金为 $T=390℃(750℉)$，对奥氏体合金为 $T=427℃(800℉)$。除了与时间无关的性能外，在高于这些温度时，设计中必须考虑与时间有关的性能。这样的温度并不是严格限制的。例如法国 RCC-MR 对每一材料都要求时间-温度曲线("蠕变交迭曲线")。对基体金属、焊条和焊接工序的选择上，长时间数据和经验的获得是一个重要依据。为了规定直到 250 000h 或更高的寿命下足够有效的蠕变断裂设计数据，必须进行 50000h(ISO 推荐值)以上的长时间实验室蠕变试验。最近高温部件 50 000h 以上所观察到的一些断裂问题支持了这一长时间试验的要求。

对于低温范围下铁素体材料的选择上，钠回路或电站部件在有关运行或设计条件下长时间经验的获得也是一个重要依据(见 8.5.4.2 节)。

实际上与电站建造阶段的同时，仍然要在实验室进行长时间性能的验证。这也是近 20 年来引入新材料受到限制的一个原因。在炼钢工艺方面已经有了重大的进展，但是例如高温 ASME 法规 N47 在过去 10 年中只引入了一种新材料——改进的 9Cr 钢(Swindon 和 Gold，1991)。

由于显微组织或者碳、氮或硼等微量元素对长时间性能的强烈影响，因新制造工序及热机械处理等引起的对已认可工艺的偏离可能提出对已认可材料进行核实的问题。

特别是在蒸汽发生器中的薄壁热交换器材料必须与钠有相容性，并在碱及氯化物污染的水/蒸汽环境下对灾难性的 SCC 有高的抗力。

在一些部件中，高温螺栓组件是不可避免的。对螺栓材料的松弛有特殊的要求。

除了可焊性及裂纹限制的一般要求外，高温范围下类似及异种焊接连接都要求焊条有足够的高温强度和蠕变延性。

来自具有不同出口温度燃料次组件的波动钠流与堆芯上部结构的金属表面相接触。这种称为"热条纹"(thermal striping)的热水力现象可能引起高周热疲劳。这要求专门的设计程序和材料对直到 10^{10}数量级循环的"热条纹"抗力。

8.5.3 FBR 主要部件的材料选择

• p. 123 •

从 FBR 技术开始时，主要材料一直是用奥氏体不锈钢，与常规高温电站所用的材料相似。由于选择在 $T>600$℃的高温运行范围以及可能出现的事故条件下的温度瞬态，低合金铁素体 LWR 材料的应用受到限制，因为这种材料在 500℃以上结构不稳定性增加和(蠕变)强度降低。

表 8-21 总结了不同国家 FBR 部件所用的结构材料。FBR 所用主要材料的化学成分见表 8-22(奥氏体/特殊合金)和表 8-23(铁素体合金)。

表 8-21 FBR 中所用材料一览表

部件	PFR	PHX	SNR-300	SPX1	EFR
一回路主要部件	321	316	1.4948 (304)[b]	316L(N)	316L(N)[c]
堆芯支承结构	321	316	1.4948 (304)	304L	316L(N)
中间热交换器	321	316	1.4948 (304)	316L(N) 316L	316L(N)
顶盖	BS 1501/22 (A42)[b]	A42	HII (A42)[b]	A48 P2	A42/A48 GS-13 MnNi63
蒸发器		$2\frac{1}{4}$Cr1Mo	1.6770	Alloy 800	9 Cr 1 Mo mod.
· 管板	$2\frac{1}{4}$Cr 1 Mo	321	(Nb,稳定的 $2\frac{1}{4}$Cr1Mo)[b]		
· 管子	9Cr 1 Mo				
· 壳体	321				

a 化学分析见表 8-22 和 8-23； b ( )：与标准相似； c 焊缝金属 16-8-2/19-12-3。

显然铬镍奥氏体钢与对腐蚀抗力、高温强度及制造的各种设计要求匹配得最好。对于一回路及二回路钠系统主要用的是 304 或 316 型的铬镍奥氏体不锈钢，因为与 321/347 型钢相比，设计程序中所需这类钢的数据易获得而且容易焊接。一些情况下选用稳定型(321 型)牌号以减少高温下潜在的脱碳危险。最近控制了含氮量的 316L 型钢——316L(N)——成了欧洲、日本和印度未来的 FBR 设计的首选材料。这一材料是法国 SPX1 的主要结构材料(Weisz 等，1977)。

• p. 126 •

表 8-22　FBR 所用的奥氏体不锈钢和特殊合金(化学成分以 wt%表示)

材料	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	S	P	其它	标准	应用
304 型 (X 6 CrNi18 11)	0.04—0.08	<0.75	≤2	10—12	17—19	—	≤0.020	≤0.035	B≤0.0015 N≤0.05	VdTÜV (ASME)	FFTF SNR-300 文殊堆
316 型	0.04—0.08	≤0.75	≤2.0	12.0—14.0	16—18	2.0—2.5	≤0.03	≤0.045		ASME RCC-MR	凤凰堆
改进的 316 型 316L(N)	≤0.030	<0.50	1.6—2.0	12—12.5	17—18	2.3—2.7	≤0.02	≤0.035	B≤0.002 Co≤0.25 N0.06—0.08	RCC-MR VdTÜV	SPX (EFR)
321 型	0.08	≤1.0	≤2.0	9—12	17—19	—	≤0.03	≤0.045	Ti>5×C+N <0.75	ASME	PFR
800 合金	0.03—0.06	≤0.7	≤1.0	32—35	19—23		≤0.015	<0.015	Al0.3—0.5 Ti0.1—0.25	RCC-MR (ASME)	SPX
A 286	0.040—0.080	0.4—0.8	1.2—2.0	24—27	13.5—16	1.0—1.5	≤0.015	≤0.030	Ti1.9—2.3 Al0.04—0.35 B0.001—0.007	RCC-MR	SPX EFR

a 对本节所提到关于 FBR 的其它合金查阅表 8-8。

表 8-23　FBR 所用的铁素体钢(化学成分以 wt%表示)

材料	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	S	P	其它	标准	应用
HII	≤0.20	≤0.35	0.50—1.30	≤0.25 ≤0.25	≤0.30 ≤0.30	≤0.10	≤0.030	≤0.035	Al≤0.02 Cu≤0.3 V≤0.03	DIN 17155	SNR-300
A42	≤0.18	≤0.35	≤0.60	≤0.30	≤0.25	≤0.07	≤0.008	≤0.030	Cu≤0.3	RCC-MR	SPX 凤凰堆
15 Mo 3	0.12—0.20	0.10—0.35	0.40—0.90	≤0.30	≤0.25	0.25—0.35	≤0.030	≤0.030		DIN	SNR-300 SPX
$2\frac{1}{4}$Cr 1 Mo	0.05—0.15	≤0.50	0.30—0.60		2.0—2.5	0.9—1.1	≤0.035	≤0.035		ASME RCC-MR	PFR
10CrMoNi Nb910(Nb-稳定的.2¼Cr 1 Mo)	≤0.10	0.15—0.50	0.40—0.80	0.30—0.80	2.0—2.5	0.90—1.10	≤0.040	≤0.040	Nb≥10×C	VdT≤0.30V	KNK 凤凰堆 SG
标准.9Cr1Mo	0.07—0.15	0.25—1.0	0.30—0.60	—	8.0—10.0	0.9—1.10	≤0.30	≤0.30		ASME	PFR
改进.9 Cr 1 Mo	0.08—0.12	0.20—0.50	0.30—0.60	≤0.20	8.0—9.5	0.5—1.05	≤0.010	≤0.020	V0.18—0.25 Nb0.06—0.10 N0.03—0.07	ASME RCC-ME	EFR/SG
X20CrMoV 12 1(改进型)	0.17—0.23	0.10—0.50	0.30—0.80	0.3—0.8	11—12.5	0.8—1.2	≤0.006	≤0.02	V0.25—0.35	VdT≤0.30V	SNR 300

对于奥氏体不锈钢与焊条的焊接主要找到了两种方案来满足要求(无焊接裂纹、足够的高温强度及 IGA 抗力)。首选方案是采用类似于基体金属的焊条,即对 316 型是 CrNi-Mo19 12 2、对 304 型或 16-8-2 型是 CrNi18 11,这样可以满足对 δ 铁素体还有力学性能的要求。这些焊条在成分上与母材略有不同,以便获得可焊性所必须的铁素体量(根据 Schaeffler 图铁素体量为 3%－7%)。

美国在广泛的研究发展计划中研究了控制残余元素(钛、磷、硼)的 E308 型钢(CrNi20 11)(Vitek 等,1992)。

选用了含有约 15%δ 铁素体的奥氏体铸件作泵轴。这时必须仔细考虑因热脆引起的韧性降低(见 8.3.6.2 节)。

FBR 中采用沉淀硬化型奥氏体合金(如 A286)及镍基合金(如 718 或 X-750 合金)作为特殊零件,如弹簧、螺栓及其它高负荷部件。这些合金的优点是在高温下具有高强度。拉伸强度、蠕变断裂强度和松弛抗力都远远高于普通奥氏体不锈钢。可以在法规或手册的数据页上找到有关数据。

在靠近堆芯的区域,必须考虑辐照对力学性能的影响。随着合金含镍量的增加钠腐蚀加剧。另一方面高周疲劳性能优于奥氏体钢。所以认为 718 合金是特别抗"热条纹"的材料。

甚至在钠工艺的初期就已经观察到了普通碳钢在相当低的温度($T=400℃$)下的脱碳。为了使含碳量足够稳定,必须有一个最低的含铬量。普通碳钢(如 15Mo3,HII)的使用则限制在较低温度下运行的与钠接触的部件,如反应堆容器盖(主要器顶的基体部分)。

只有一个场合(KNK 反应堆,德国 Karlsruhe)在整个钠系统中成功地采用了铌稳定而改性的 2.25Cr1Mo 铁素体钢。一般而言,与奥氏体钢相比,铁素体钢的优点是价格低、低温强度高、热膨胀小、热传导率高及焊件易于 NDE,所以蒸汽发生器系统主要选用了铁素体钢。随着蒸汽发生器尺寸的增加,与 2.25CrMo 相比,含有 9%－12%Cr 更高强度的铁素体钢有降低重量及管板厚度的优点。

奥氏体钢在 SG 中的应用主要限制在用作过热器材料。在蒸汽发生器运行的恶劣环境条件下不锈钢有应力腐蚀开裂的危险(如 304/316 型在氯污染时的 SCC,见 LWR SG)。SPX 中所用的 800 合金不同于 LWR 及 HTGR 中作为 SG 材料使用的改进型 800 合金。对于 FBR 的情况,材料在含钛量和含铝量方面作了优化。与铁素体钢相比,800 合金略敏感于钠水反应后碱性水条件下的腐蚀作用,但获得了 SCC 的安全裕量。

对奥氏体与铁素体钢之间的过渡焊接,焊接材料不是用合金程度稍高的奥氏体(CrNi23 12 型)焊条就是用镍基合金(82/182 或 600 合金)制成的。热膨胀介于奥氏体与铁素体钢之间的镍基合金用于 300℃以上的温度以减少不同热膨胀引起的应力。镍基合金也降低碳从铁素体向奥氏体侧的扩散。运行在蠕变状态下的这种异种金属焊接的设计和性能是非常复杂的(WRC,1990),必须进一步地研究和发展。

· p. 127 ·

FBR 的法规要求由法国 RCC-MR、美国 ASME 法规 Case N47 及日本对文殊堆的法规所描述。例如 RCC-MR 中对不同等级的部件规定了有限几种允许的材料。对这些材料给出了采购的技术要求(RCC MR M 节),还在部件机械设计的专门一节中列出了有关强度、疲劳、蠕变断裂等的设计数据。

最近，基于压力容器研究委员会高温设计分会内国际合作组的工作(WRC,1991)，在增殖堆经验概要中发表了高温设计的实用推荐资料。

8.5.4 FBR 部件的材料工艺

8.5.4.1 制造

由于所用的材料类型相同：奥氏体钢、铁素体钢、含镍量高的合金及表面硬化合金，制造 FBR 材料和部件所用的基本工艺与 LWR 是类似的。所选用材料的可加工性一般是满意的。

作为去应力热处理引起的奥氏体不锈钢敏化问题的一例，在 SNR-300 反应堆容器贮存期间观察到了 304 型钢的晶间腐蚀。以机械方法去除了腐蚀区域。

与 LWR 厚壁铁素体部件制造上的主要差别是需要制造大型薄壁奥氏体壳体及管道结构(壁厚约 10－60mm)。厚锻件只用于铁素体蒸汽发生器的设计(管板)和屏蔽用的顶部区域。这些设计包含了非核及 LWR 工艺的经验。表面不需要奥氏体不锈钢堆焊的保护(见 8.5.8 节)。

对于焊接工序所用的手工焊电极和焊条，必须考虑高温应用的特殊鉴定程序(如见 RCC-MR 法规)。为保证高温结构稳定性的试验是该程序的一部分。对其它焊接技术也是同样的。

8.5.4.2 运行经验

必须记住 FBR 工艺还处在入门阶段，即反应堆的经验比 LWR 少得多。对 FBR 堆部件的钠系统运行经验是满意的。至今运行时间已达约 10^5h(如 PFR，FFTF，BN600)，对一回路部件还未观察到通常的材料问题。

对于二回路系统和辅助系统已报道了一般特征的材料失效。通常必须小心以避免部件的疲劳及蠕变-疲劳问题，例如由于冷热钠流的混合就会引起这些问题。过去已出现了一些与这类失效有关的开裂(Adam 等，1988)。

• p. 128 •

在用堵管修复了一个早期制造缺陷以后，KNK 铁素体蒸汽发生器已成功地运行了多年。俄国铁素体锅炉管子运行了 10^5h 而未出现重大降级。对于也是以 2.25Cr1Mo 型钢制造的 PFR 蒸汽发生器报道了更为通常类型的问题。焊接后一些小区域未进行热处理，运行时硬的 HAZ 开裂了。据认为主要的失效机理是 2.25Cr1Mo 未回火的 HAZ 敏感于碱性 SCC。对焊接连接以 9Cr1Mo 钢作衬里解决了这一问题(Gregory，1992)。

最近报道了 PFG 的 SG 壳体和凤凰堆二回路管道的失效，其部件都是以钛稳定型的 321 钢制造的。这类失效的原因可能是长时间的时效作用及这类材料对延迟过热开裂的敏感性(Picker，1992)。

1985 及 1987 年，SNR-300 堆和超凤凰堆的 15Mo3 型铁素体部件在充钠及 150－200℃下运行了一段时间后先后出现了失效。裂纹外观是氢致应力腐蚀开裂型。利用 PWHT 降低了 HISCC 的危险，SNR-300 堆的容器得到了修复(Stohr 等，1990)。对于经过 PWHT 的材料未观察到失效。

总之，对前面这些问题有了很好的了解，为避免这些问题，从材料工艺和设计上的解

决方法是存在的。

8.5.5 奥氏体不锈钢的力学性能

从设计法规上可以查到为设计感兴趣的物理性能如密度、杨氏模量、热膨胀率和热导率，以及它们对温度的依赖关系。在中子注量远低于 $10^{21}n/cm^2(E>1MeV)$时，可以忽略堆芯外的中子环境对这些性能的影响(有限的组织损伤)。

Marshall(1984)对奥氏体不锈钢的评述强调了冶金变量和沉淀对各种性能的影响。进一步的细节可在那里找到(也见一般读物)。

8.5.5.1 拉伸性能

对于高温部件的设计必须用限制应力来避免作为失效源的过度应变和变形。为保证部件的安全性，部件的内一回路实际应力 p_m 应当低于许用应力 s_m(对短时间载荷)及 s_t(与对时间 t 的长时间强度有关，见 8.5.5.3 节)。

许用应力 s_m 由材料的拉伸性能除以足够的安全因子而得到。对锻造和热轧奥氏体不锈钢 s_m 值的确定见表 8-24。对铸态奥氏体钢和铁素体钢采用了别的安全因子。安全因子是经验值，不同法规之间某些细节上有所不同。

表 8-24 锻造奥氏体钢许用应力 s_m 值的确定(ASME 法规)

短期加载的许用应力	符号[a]	定义
$s_m=\min^{b}\begin{cases}R_m(RT)/3\\R_m(T)/3\\R_{p0.2}(RT)/1.5\\R_{p0.2}(T)/1.1\end{cases}$	$R_m(RT)$ $R_m(T)$ $R_{p0.2}$	室温(RT)下的极限拉伸强度 温度 T 时的极限拉伸强度 对屈服强度 $R_{p0.2}$定义相同

a R_m 和 $R_{p0.2}$是所有生产方式中所得到的最小实验值； b 使用各项中的最小值。

为验证法规的数据要不时校核拉伸性能的最小值。图 8-27 总结了主要基体金属的强度性能。在运行温度范围内 304 型的最小值低于其它牌号。由于残余冷加工等原因，真实产品的数据往往较高。在部件设计中有时这是一个附加的安全裕度。

· p. 129 ·

所用焊缝金属的屈服强度较高(比基体金属高 30%－50%)，但拉伸的极限强度在基体金属的分散带中。焊缝金属的延性大大低于锻材(Wood，1985)。

运行状况对强度性能的影响很小(沉淀及位错硬化使屈服强度有些增加)。

所有的设计状况下，对局部变形时必须应有足够的延性(如在法规中要求 5%)。在事故状况下延性也是有益的。通常变形能力受显微组织、变形速率、应力状态和环境条件的影响。结合了疲劳、来自制造工序的某些残余冷加工量或者蠕变所产生的应变，热时效可能会引起基体金属及在役焊件的脆性。应变率$>10^{-6}s^{-1}$的拉伸加载下已经测得运行温度下的均匀延伸率大于 10%。钠对拉伸性能的影响和辐照效应，还有蠕变时引起的低延性(应变率$<10^{-6}s^{-1}$)将分开来讨论。

· p. 130 ·

不同变形速率下应力-应变行为的描述对非弹性分析是必要的，直到 $10^{-1}s^{-1}$的变形

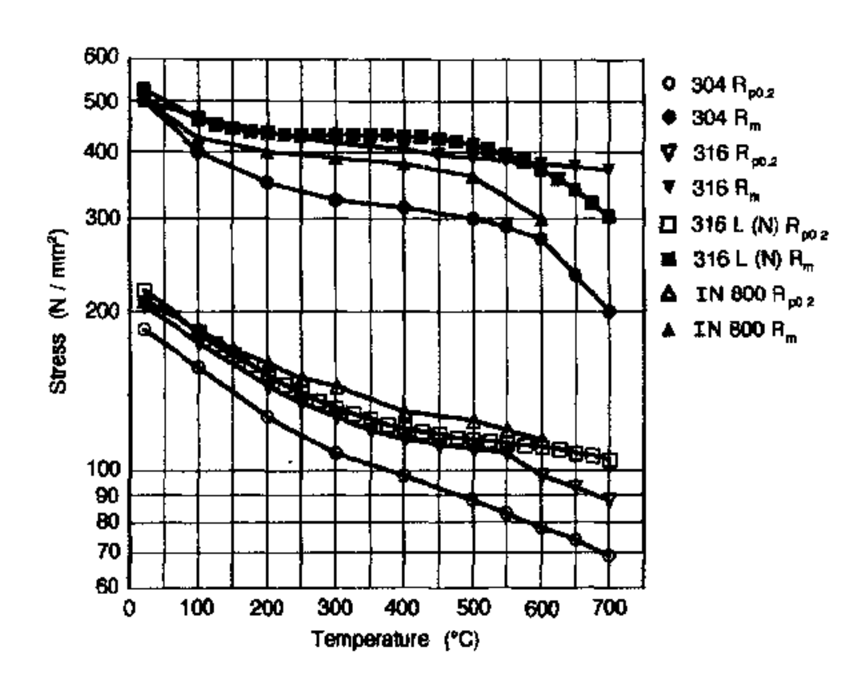


图 8-27 各种奥氏体不锈钢的屈服强度($R_{p0.2}$)和极限拉伸强度(R_m)(数据来自法规)

速率其影响很小,可以在其它文献中(Iino,1986;Matteazzi 等,1981)找到一些实验工作的资料。

8.5.5.2 缺口冲击韧性行为

AISI 304 或 316 型钢在高温下长时间停留会引起室温下 Charpy V 型缺口试验(CVN)的能量减少,只有退火未时效钢的 10%左右。供态下奥氏体不锈钢的 CVN 值一般较高(法规的最低要求>70J,实际数据可到 300J)。通常这类试验用作结构稳定性以及热时效引起性能降级的指示,特别是对焊缝金属。预蠕变或预变形也会降低 CVN 值,但这些影响并不重要。不同牌号的奥氏体钢有不同的沉淀,各类沉淀(碳化物、σ 相等)引起了 CVN 的降级。在 500—800℃的范围内降级一般随温度的升高和时间的延长而加剧,由于高温下 δ 铁素体的显微组织不稳定性,带有一些 δ 铁素体的焊缝金属降级更严重。

CVN 数据与时间及温度的关系常常表示在 Larson-Miller 型图中(见 Marshall,1984)。500℃的 CVN 数据外推到奥氏体焊缝金属寿期终了时的性能,得到室温下的值约为 50J,这是可以接受的。与 16Cr8Ni2Mo 型相比,在现有的分散度内,19Cr12Ni2Mo 焊缝金属有对脆性更为敏感的趋势(Smith 和 Farrar,1993)。

断裂韧性数据与其它断裂力学数据一起在 8.5.7 节中考虑。

8.5.5.3 蠕变及蠕变断裂强度

由于热激活的作用,高温下力学性能变得与时间有关了,这样也就和应变速率有关。如果部件在高温下只运行很短的时间,在温度-时间关系(“蠕变交叠”曲线)的限度内,低温设计程序还可以应用。

为了防止因蠕变作用引起的失效形式,设计时要将部件中的一次应力限制在取决于

温度和时间的应力限 s_t 以下。用以决定许用应力限的蠕变性能(如 s_t 值)可在表 8-25 中找到,进一步的信息见图 8-28。还应当限制二次应力松弛所引起的蠕变损伤。

表 8-25 奥氏体钢(基体金属)许用应力 s_t 值的确定

长期负载所允许的应力	符号	定义
$s_t = \min \begin{cases} s_r(T,t)/1.5 \\ \sigma_{1\%}(T,t)/1 \\ \sigma_{TC}(T,t)/1.25 \end{cases}$	s_r	在设计温度 T 和时间 t 下的蠕变断裂强度
	$\sigma_{1\%}$	1% 的应变限
	σ_{TC}	蠕变第三阶段开始;定义见图 8-28
		s_r,$\sigma_{1\%}$,σ_{TC}:最小值

a 为焊件推荐几个缩减系数,适用于基体金属数据。

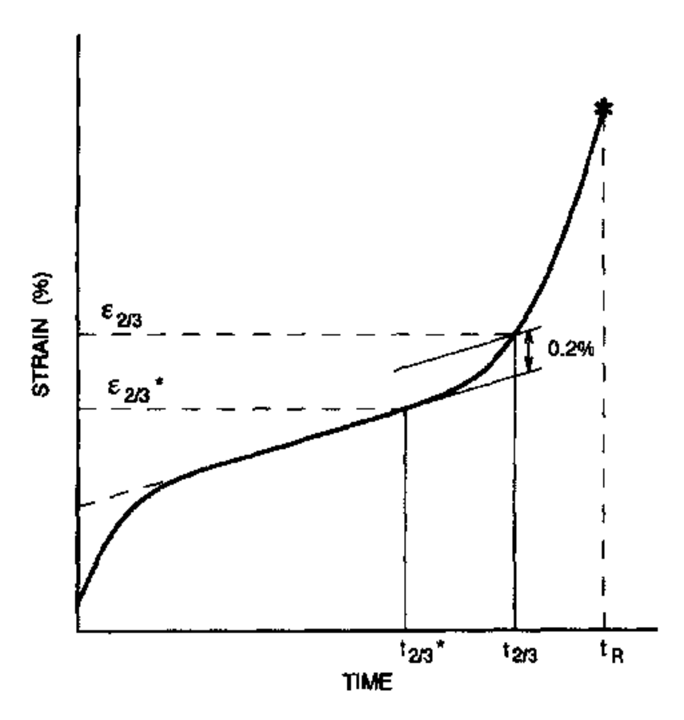


图 8-28 蠕变第三阶段开始的确定。$\varepsilon_{2/3}^*$:蠕变第二阶段(最小蠕变速率范围)末的应变;$\varepsilon_{2/3} = \varepsilon_{2/3}^* +$ 0.2%;蠕变第三阶段开始的确定;$t_{2/3}^*$,$t_{2/3}$:达到 $\varepsilon_{2/3}^*$,$\varepsilon_{2/3}$的时间;t_R:常应力蠕变试验下的断裂时间

用于蠕变状态设计的强度性能是核法规中最高安全等级的材料所特定的。非核法规可用于其它部件的设计。

数据的通常分散度约为平均应力值的±20%,它可由更严格的制造方法以及化学分析与显微组织更严格的控制而减少。图 8-29 给出了一些所关心材料的平均值。

用焊缝金属及焊件的蠕变和蠕变断裂试验(沿焊接方向的横截面)研究了焊接的影响。焊件的行为一般用焊接因子来描述,焊接因子是指焊件或焊缝金属与基体金属的蠕变强度之比,它用于基体金属的蠕变断裂性能。这一因子在 0.8—1.0 的范围内。焊件不同冶金结构的应力-应变行为很复杂,变化可能很大(见图 8-30)。基体金属和焊条长期性能的匹配是正在进行的研究发展工作的一项课题。

· p. 131 ·

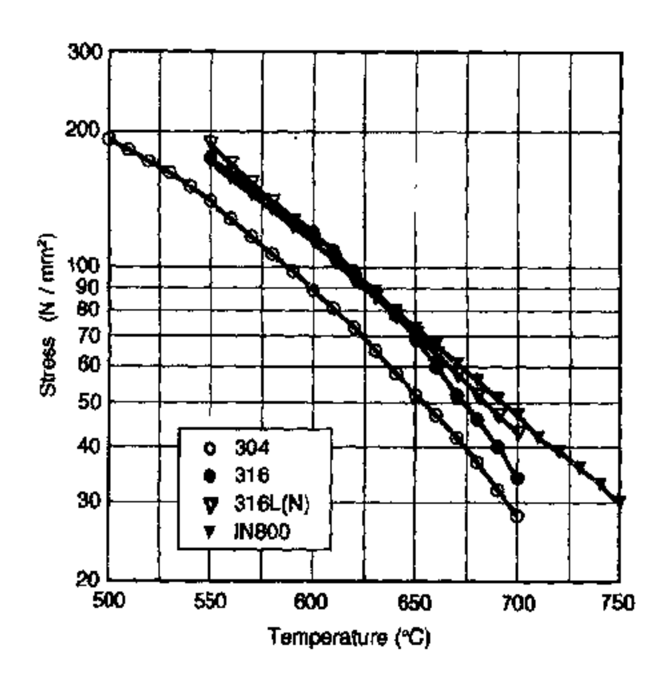


图 8-29　高温奥氏体不锈钢的 100000h 蠕变断裂强度平均值与温度的关系(ASME,RCC-MR 法规)

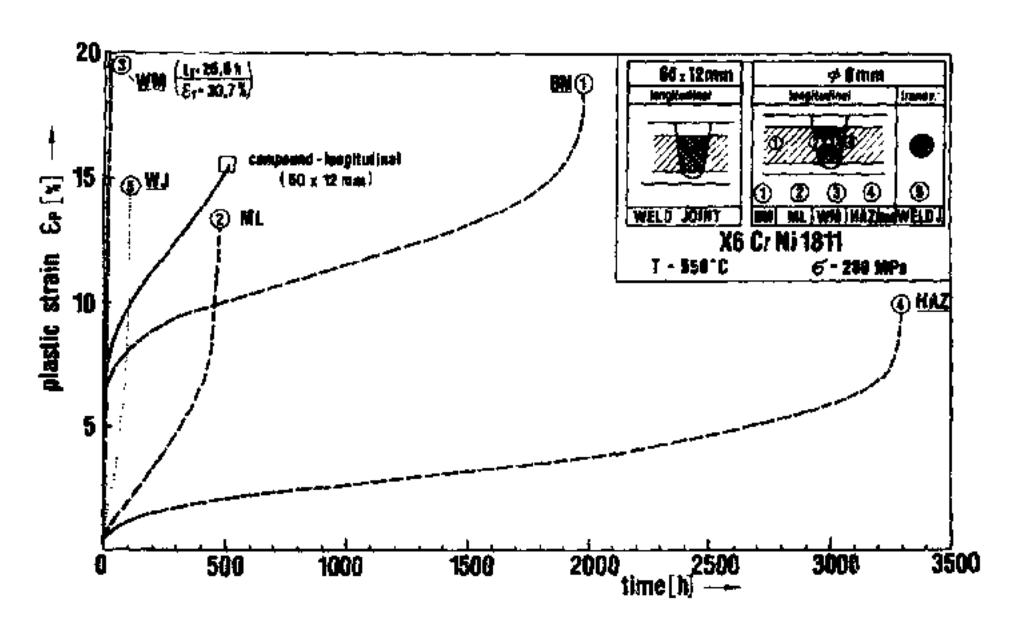


图 8-30　304 型焊件中不同冶金区的应力-应变行为(Dietz 和 Honneff,1987)。纵向(焊接方向)试样(ϕ6mm);BM:基体金属;ML:熔合线;HAZ:热影响区;WM:焊缝金属;横向焊接连接的 WJ 试样(ϕ6mm);纵向 WJ 试样=60×12mm,t_r:断裂时间;ε_r:断裂延伸率

· p. 132 ·

采取各种措施可以改善抗蠕变部件的设计,首先就是从 304 标准型变为 316 型钢。此外,观察到了因在奥氏体不锈钢中添加氮、少量的硼或钛、铌那样的稳定化元素的有利影响。所有情况下,必须在与其它性能的关系上来详细分析改善蠕变强度性能的结果,这些性能如可焊性、蠕变延性及再热裂纹。用控制添加氮的低碳型 316[即 316L(N)型]达到了足够的蠕变强度并兼顾了其它有关性能。由于碳化物对晶界的弱化不大明显,这种类型的

钢改善了强度性能，并有很高的长时间蠕变断裂延性(Nakazawa,1988)。氮对奥氏体钢性能影响的数据可在其它文献中找到(如 ASTM,1973)。

• p. 133 •

所选用材料的全套数据对部件的非弹性分析是必须的。这套数据对材料的平均行为详细描述了温度、应力、应变和时间之间的关系。有时这类关系称为基本方程，它也包括了对高变形速率拉伸加载下的应力-应变行为及疲劳加载下的循环硬化的描述。所用各种模型(“橡树岭模型”等)与其验证情况的细节可见最近的 SMIRT 及 ASME 会议文集。

8.5.5.4 疲劳及蠕变-疲劳的相互作用

已经讲述了用限制应力和应变来防止部件的失效。还要求用设计法规来保护部件使之不因疲劳和蠕变-疲劳的相互作用而失效。

由于液态钠优良的热传导性能，在开堆、改变负荷及停堆时部件的结构材料紧跟着液态金属的温度变化。冷热钠的混合可能引起金属表面温度的循环变化即“热条纹”。在材料中就产生了应力和应变，在疲劳分析中必须考虑应力和应变变化的影响。

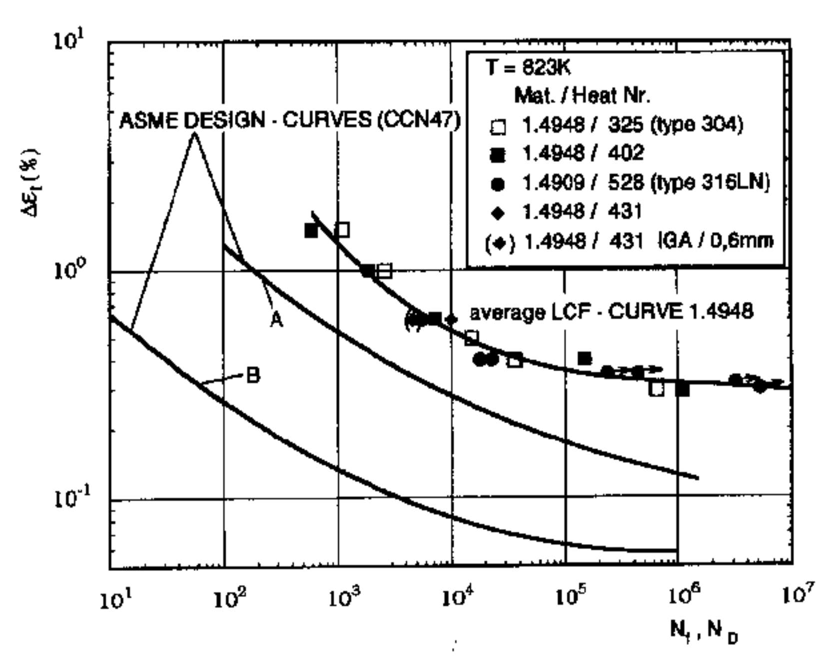


图 8-31 550℃下 304 型钢的疲劳行为。曲线 A 代表持续的低周疲劳(LCF)，曲线 B 则是包括了时间保持作用的 LCF。N_f：直到断裂的循环数；N_D：设计允许的循环数；$\Delta\varepsilon_t$：总应变范围(德国 Interatom,1992,未发表)

FBR 法规中部件的疲劳设计曲线是与实验室中非常光滑试样上产生的应变控制的疲劳试验数据相关联的。图 8-31 以通常方式画出了 304 型和 316L(N)型的数据：总应变范围与失效循环数的相互关系。循环数除以因子 20 或应变范围除以因子 2 就从实验数据得到了设计曲线(如 ASME 法规)。用两者的最小值来产生设计曲线。真实部件的实验数据与设计限值间“安全”因子的存在，其依据是由于表面粗糙度对疲劳的影响而出现的设计不确定性、试样尺寸的影响及数据的分散性。

• p. 134 •

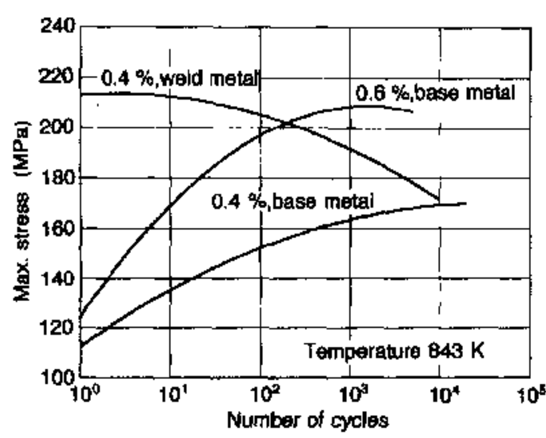


图 8-32 304 型钢焊缝及基体金属循环硬化时最大应力对循环数的依赖关系。总应变范围是 0.4%－0.6%(Breitling,1992)

获得的数据表明,各种牌号的固溶退火奥氏体不锈钢之间只有很小的差别。在400－600℃的范围内,温度对疲劳的影响也是相当小的。

在较高的应变范围(Δε＞0.5%)"低周疲劳"(LCF)抗力主要由循环初期产生的微裂纹(约 0.01－0.1mm)生长所控制。在高周疲劳(HCF)范围(＞10^6 循环)疲劳抗力由裂纹萌生所控制。较低温度(T＜500℃)下断裂以穿晶为主,较高温度下晶间断裂方式增加了。循环时奥氏体不锈钢出现了硬化(图 8-32 为其一例)。

实际情况下加载状态比拉压型实验所确定的更为复杂。例如低周状态上叠加了一个高周过程,还必须考虑多轴应力及应变的影响。

此外,由于温度变化引起的应变和应力,疲劳及蠕变加载间有相互作用。在这样的温度瞬态后,部件就在具有相应蠕变过程的恒定高温下运行。

为了在实验室中研究这样的蠕变-疲劳状态的相互作用,利用应变循环与蠕变周期相结合来进行 LCF 试验。加载状态及材料响应的例子如图 8-33 示。蠕变-疲劳相互作用试验的许多变量可见文献。

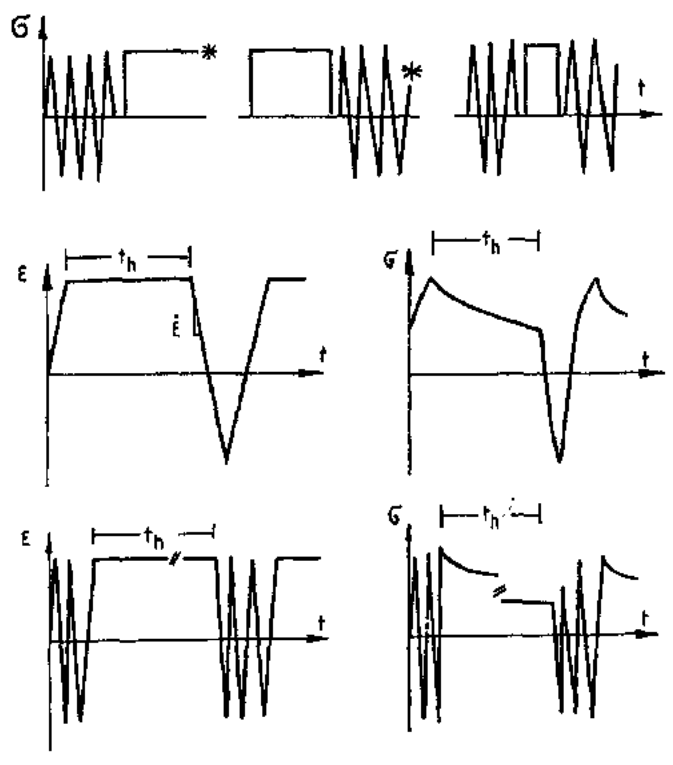


图 8-33 加载状态及材料对蠕变疲劳的响应;t_h:应力松弛的保持时间

必须要有计算机管理的试验装置来产生一连串的应力-应变或贮存数据，过去几年中发展了特殊的技术。理想的试验程序是恒应变振幅的疲劳试验，并在循环的拉伸部分附带有一个保持时间，图 8-34 对该试验程序画出了保持时间的变化对失效循环数(N_f)的影响。这一情况下蠕变损伤与保持时间中应力松弛的蠕变机理有关($\Delta\sigma\rightarrow\Delta\varepsilon_{el}\rightarrow\Delta\varepsilon_{mel}$)。循环中不同保持时间的实验表明，对于冶金变量、温度、应变范围及保持时间长短 N_f 有不同的趋势。蠕变-疲劳相互作用中的循环硬化也取决于许多参数。更详细的内容可见文献[如 ASTM 疲劳会议(ASTM，1982，1988)，最近在柏林举行的第 3 届 LCF 会议(LCF，1992)]。

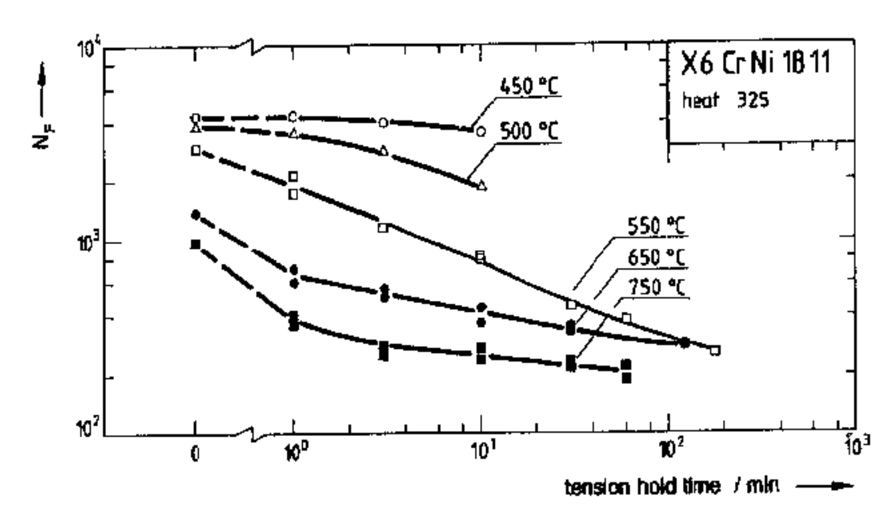


图 8-34　304 型钢中保持时间对断裂循环数(N_f)的影响及温度对保持时间行为的影响。循环时总应变范围 $\Delta\varepsilon_t=1\%$，应变速率 $\dot{\varepsilon}=3\times10^{-3}s^{-1}$(Bocek 等，1983)

在 FBR 设计法规中评估蠕变疲劳损坏时，一般所用的观点是认为两种损坏机理或多或少是彼此无关的，即在蠕变损伤的 Robinson 规则上叠加了 Miner 疲劳损伤规则(非线性的)。

· p. 136 ·

基于时间分数规则来评估蠕变阶段的蠕变损伤(ASME 或 RCC-MR 法规中的程序)。基于应变分数规则还有别的观点(延性耗尽法，见 Clayton，1988，Zamric 和 Davis，1991)，包括疲劳裂纹生长并结合蠕变空洞及晶间蠕变开裂引起的基体弱化的冶金方面的考虑。设计工程师与冶金学家之间仍在进行讨论以便对描述蠕变-疲劳相互作用的方法作出改进。

8.5.5.5　辐照行为

辐照效应在本卷第 6 章("包壳")和第 9 章("金属中辐照损伤物理")中讨论，这两章描述了辐照与材料相互作用的主要现象。这包括组织变化和化学变化及其对屈服强度、加工硬化、韧性、低温及高温脆性、蠕变速率、失效机理、物理性能等的影响。

对于 LWR 的铁素体 RPV 钢主要关心的是因低温辐照引起的延脆性转变温度的移动。然而对 FBR 铁素体钢只用于 KNK 堆的容器(见表 8-23)以及 SNR300 堆的堆芯约束系统。由于中子注量极大值下，辐照温度较高(450℃，$10^{21}n/cm^2$)，预计对 KNK 堆的容器

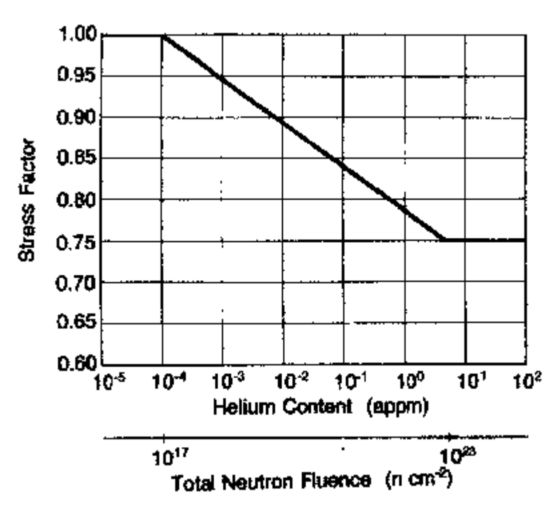


图 8-35 辐照奥氏体不锈钢蠕变断裂性能的下降系数与含氦量或中子注量的关系，对 $T>500$℃有效(Laue 和 Bauermeister，1989)

问题不大，这已为监测试样的结果所证实。应当指出，450℃的辐照温度处在 LWR 的 RPV 钢回复退火温度范围内，这样就消除了辐照脆化(见 8.3.5.4 节)。

对 FBR 奥氏体主容器及其作为近堆芯区永久性结构的内部构件来说，辐照效应是主要兴趣所在。最大注量水平从反应堆容器(如 10^{17} n/cm^2)不断增加到堆芯中部的 10^{23}n/cm^{2}数量级($E>0.1$MeV)。对于燃料和增殖元件开发了专用的设计程序(见本卷第 6 章)。对反射层元件及近堆芯区永久性结构两者，未辐照材料的结构设计法规必须用于"阈值剂量"以下，否则就要采用专门的设计程序。现在阈值剂量对低温辐照($T<450$℃)为 1dpa(单位原子的离位损伤)数量级，对高温为 3ppm He($\approx 10^{17}$n/cm^2)，这反映了低高温下不同的辐照损伤。在这样的限度内对开裂部件的寿期评估可以无限制地应用弹性及非弹性分析或断裂力学的法规程序。高于这一限度利用了称之为"辐照因子"的系数去校正通常的设计标准，特别对蠕变断裂及疲劳更是这样，见图 8-35(Laue 和 Bauermeister，1989)。

• p. 137 •

主要关心点是辐照对堆芯支撑结构的韧性和延性(离位型损伤，低温脆性)和高温下的蠕变/疲劳/延性(晶界的高温氦脆)的影响。至今还不认为辐照是 FBR 部件基体金属的主要选择标准。304、316 及 321 型奥氏体牌号在辐照硬化/延性损失或高温脆性方面表现出类似的行为。不同炉次之间有很大的变化。把含硼量降低到 10ppm 以下、优化显微组织(细晶尺寸、硼均匀分布等)以及减少杂质水平可能使得近堆芯区永久性结构特别在较高温度下有更好的性能。金属低温脆性对焊缝更危险。约 400℃下辐照时韧性数据变化很大。Marshall(1984)对迄今公开发表文献上的可利用数据作了总结。对运行电站及未来工程设计数据核实的监测计划范围内还有一些工作正在进行。正进行的计划中有关辐照效应的一些新近资料已由 Tavassoli(1990)报道了。

现在已经清楚地确定，作为堆芯上部结构的结构材料而受到注目的高强度镍基合金由于辐照诱发晶界弱化，一般比奥氏体或铁素体钢更脆。详情可在其它文献中找到(ASTM 会议)。

8.5.6 铁素体钢

表 8-23 所列出铁素体材料，根据其初步实验室试验后的物理和力学性能、可制造性、可焊性、可用性及预期的运行性能已被选用。强度性能可在各种法规中查到。对于材料选择及安全评估的核实，通常是在研究发展计划中研究环境或时效作用以及断裂力学。下面介绍一些普遍关心的性能。钠腐蚀问题在单独的一节中讲述。对铁素体蒸汽发生器材料的水侧腐蚀作简短讨论。雪鸟会议(1983)上对铁素体钢在核工艺中的应用作了评述。

8.5.6.1 拉伸和蠕变性能

· p. 139 ·

表 8-23 中所选牌号钢的主要拉伸及蠕变断裂性能总结于表 8-26 中。各种牌号间的主要差别是部件设计的许用应力。图8-36比较了两种铁素体及奥氏体钢的许用应力。

表 8-26 用作快增殖堆蒸汽发生器管材钢的主要拉伸及蠕变性能

	拉伸强度					10^5 h 蠕变					
	20℃			400℃	500℃	500℃		550℃		600℃	
	$R_{p0.2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A (%)	$R_{p0.2}$ (MPa)	$R_{p0.2}$ (MPa)	$\sigma_{1\%}$ (MPa)	σ_R (MPa)	$\sigma_{1\%}$ (MPa)	σ_R (MPa)	$\sigma_{1\%}$ (MPa)	σ_R (MPa)
10 CD 9,10 $2\frac{1}{4}$Cr—1Mo	325	490—640	≥20	216	196	88	110	49	58	29	31
10 CD Nb 9,10 $2\frac{1}{4}$Cr—1Mo—1 Nb	295	470—6_0	≥18	201	177	98	110	44	47	18	20
Z 10 CD 9 9 Cr—1 Mo	340	540—700		280			134		62		27
Z 10 CD Nb V 9,2 9 Cr—2 Mo—NbV	390	590—740	≥15	284	265			130	134	69	62
合金 800	210	≥520	≥30	162	155		285		163		88
Z6 CNT 18—12B 18—10Ti(321)	195	490—690	≥40	120	110					103	110

a $R_{p0.2}\sigma_R$ 是最小值；$\sigma_{1\%}$是平均数； b 数据来自参考文献中的 Berge(1977)。

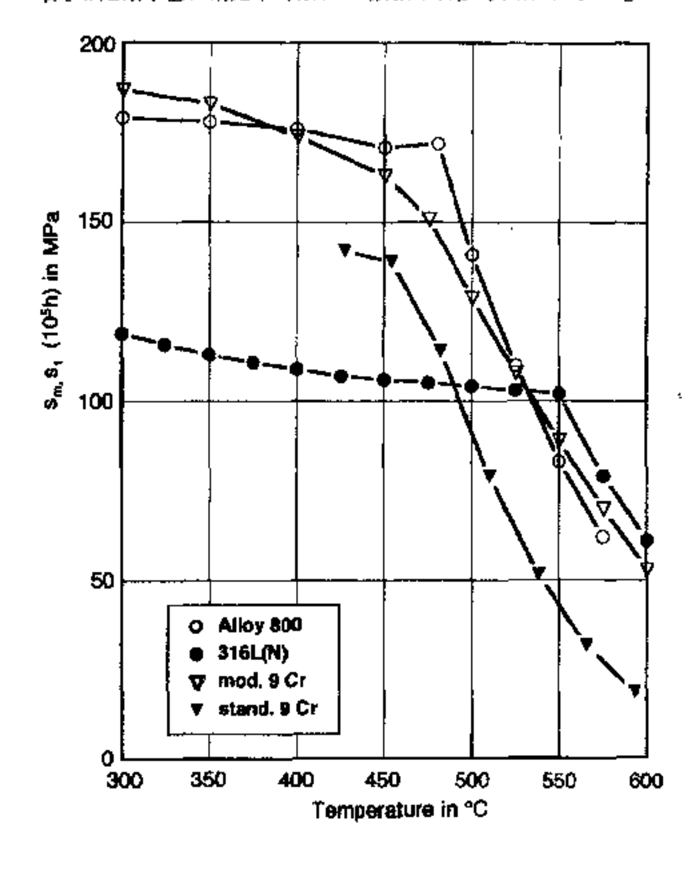


图 8-36 与两种奥氏体钢相比，两种铁素体钢的许用应力(数据来自法规)

改进 9Cr 的曲线与奥氏体钢的曲线接近。与标准的 9Cr 或 2.25Cr1Mo 相比，改进 9Cr 钢强度的改善使得 FBR 蒸汽发生器尺寸大大减少。实验数据证实，普通铁素体钢的蠕变性能在 50—100×10^4h 的范围内。对于新的改进 9Cr 钢必须要有更多的资料来证实 ASEM 法规中包括焊缝金属及焊件行为的外推性能，特别是在 525－550℃的范围内。最近燃煤电站的失效，确定了低合金铁素体钢焊件热影响区的细晶软区是薄弱所在(Middleton 和 Metcalfe,1990)。对于运行在 525℃左右温度的蒸汽发生器中的高合金铁素体钢，至今未观察到这样的失效。所以现在认为焊件 IV 型裂纹的降低因子很小。

8.5.6.2 时效作用

众所周知，高温运行时低合金及高合金铁素体钢的显微组织经历了很大的变化。显微组织的这些变化又以不同方式引起了力学性能的变化。对 2.25Cr1Mo 观察到拉伸性能的某类软化，疲劳性能只有很小的影响，时效产生的最大变化是在缺口冲击试验时测定的。长时间工作后发现了 DBTT 增加了 70K(Masumoto 等,1983)。缺口韧性的这一降级是与磷(典型的“回火脆性”)以及碳化物沉淀有关的。铌稳定的 2.25Cr1Mo 由于含铌，其沉淀行为更加复杂(碳化物和 Laves 相)。对标准 9Cr1Mo 钢也报道了类似的行为。别的沉淀也是该牌号钢脆性的原因(Zhang 等,1991)。DBTT 的增加可能意味着对运行后部件的装卸或温度瞬态的限制。

8.5.6.3 疲劳及蠕变疲劳的相互作用

铁素体钢的热膨胀较小，这就使得温度瞬态引起的热疲劳也较小。特别在沸水中的蒸汽发生器管材里出现了温度变化和高的疲劳循环次数。水侧腐蚀和高周疲劳的相互作用是关注点。

法规中有可获得蒸汽发生器材料低周疲劳的数据。与奥氏体钢的一个差别是循环软化的观察结果(应变控制试验中最大应力随循环次数增加而降低)。与奥氏体钢的另一差别是在不同保持时间的 LCF 实验中所观察到的蠕变损伤较小。Breuer 等(1983)报道了 2.25Cr1Mo 钢的数据，对标准及改进的 9Cr 钢是由 Wood 等(1978)及 Choudhary 等(1991)报道的。

8.5.6.4 水侧腐蚀行为

对于至今 FBR 蒸汽发生器所用的铁素体材料来说，已在管材水侧内表面观察到了两类腐蚀作用(Tomlinson 等,1989)：

* 沿着整个管材都附有致密的 Fe_3O_4 氧化物内层(厚度约 10μm)。

* 还有一个易碎而多孔的氧化物外层，主要是磁性铁锈。其厚度沿沸腾区增加，可以达到数百微米。在无水区观察到了一种特殊的类型-带有山脊状的波纹形磁性铁锈。由于对热传导条件的影响而考虑了消除措施，例如调节水化学条件和清洗。在燃煤锅炉的蒸汽发生器管材上也观察到了波纹形磁性铁锈，其形成机理尚未完全弄清。

·p.140·

8.5.7 断裂力学数据

以特有方式制造和检查部件使其出现的缺陷最少。必须经常评定与裂纹类似的真实

或假想缺陷的重要性，以便对结构完整性裕度作定量的安全评估。对高温部件断裂力学的详尽描述超出了本章的范围(见如 Blauel 和 Schwalbe，1991)。Setz 等(1993)描述了大尺寸 LMFBR 管道的试验。如同流变应力和塑性极限载荷概念可作的那样，LWR 断裂分析的经验在某种程度上可用于弹塑性断裂规范(Bartolome 等，1993)。

近年来基于破损前的泄漏(LBB)及气密性标准(奥氏体部件断裂国际研讨会，1991)，在带有裂纹部件行为的预报方面有了很大的进展。在包括单调拉伸加载(韧性)、可变应力(疲劳)、蠕变、蠕变/疲劳相互作用等各种加载条件下考察了裂纹的生长行为。

304 及 316 型不锈钢断裂韧性行为的各种研究表明，裂纹萌生的断裂韧性 J_c 有非常大的变化。这些数据的可变性与奥氏体不锈钢的高延性有关，固溶处理状态的奥氏体不锈钢，其裂纹萌生在试验程序给出的有效限度之上。此外，试验结果还受试样的几何尺寸与评定程序的影响。现在所推荐的试验程序是 ASTM 程序(E 813-87)和欧洲断裂学会的标准(EGF，1990)。但是不同炉次之间用一种程序得出的结果仍然有很大的变化。

在高温(427－538℃)下 Mills(1988a)测得 J_c 值的范围是 178－781J/m^2，剪切模量为 276－676。与很陡的 J_R 曲线相匹配的高萌生韧性表明，这些基体金属(锻态)对大多数工程结构中的不稳定断裂有特别高的抗力。

观察到辐照对焊缝金属断裂韧性 J_c 有很大的影响。辐照温度为 400－427℃时，10－20dpa 范围的快中子辐照使得 J_c 降低了一个数量级(Mills，1988b)。焊缝金属中一些特殊结构也引起 J_c 值的降级。与未辐照断口表面所观察到的延性韧窝形貌相对照，辐照金属是以"沟槽状断裂机理"而失效的。为了定量说明近堆芯区永久性结构的中子剂量极限，对这些观察还需要进一步研究。

特别是对于 δ 铁素体含量超过 10%的焊件，时效作用也使得韧性大大下降。

O'Donnel(1991)提供了时效及辐照奥氏体钢的数据。其下限值可以由热时效状态的手工金属电弧焊(MMA)焊缝金属的行为来决定。R 曲线的降低与焊缝金属中含氧量的增加有关。

• p. 141 •

过去，FBR 计划广泛试验奥氏体材料对疲劳加载的反应。断裂力学的数据对疲劳裂纹的生长(FCG)是适用的。可以把 FCG 速率 da/dN 表达成线性弹性断裂力学的应力强度因子 K 的函数。已经确定 R 比率对 da/dN 与 ΔK 相联系数据的曲线斜率有很大的影响。

现在 LBB 程序包括了断裂韧性及 FCG(Tomkins，1988)。蠕变及蠕变疲劳条件下裂纹的行为仍然是一个正在研究和发展的课题。Riedel(1987)发展了带裂纹结构在高温蠕变时行为的基本原则，Ellison 等(1988)对此作了评述。进一步了解可参看这些读物。

Bensussan 等(1989)发现球形载荷参数如 K、J 或 C^* 都不能用来与 316L 型钢的蠕变裂纹生长速率相关联，但是 C^* 与裂纹萌生的时间有关。对 304 型来说蠕变裂纹生长速率能和加载参数 C^* 相关联(Hollstein，1985)。

最近 Saxena(1991)从理论上发展了依赖于时间的断裂力学和裂纹尖端参数如 $C^*(t)$，$C(t)$及 C_t 的可用性。

Smith 和 Ellison(1992)研究了蠕变疲劳加载下奥氏体不锈钢的裂纹生长行为，这更切合在役载荷条件下的实际。

8.5.8 结构材料在钠中的腐蚀行为和相容性问题

8.5.8.1 一般考虑

金属在钠热传导系统中的腐蚀取决于各种参数。主要腐蚀机理是固态结构材料溶于液态金属,同时伴随有元素在非等温液态金属系统中的质量迁移。钠中的杂质如氧和碳也参与其中。整个过程的细节取决于元素在钠及金属中的化学活性。如果有合适的钠条件,就可以观察到选择腐蚀或元素的浸出、增碳、脱碳或腐蚀物质的沉淀。高温钠腐蚀使表面粗糙度增加。钠对力学性能的影响可能是由于液态金属的存在或者选择腐蚀引起的体金属结构的变化。与容器内实验或自然对流回路相比,显然模拟反应堆环境的强制对流钠回路状况对腐蚀试验更有代表性。大多数原理性的研究都是在1980年前进行的。Borgstedt和Mathews(1987)以及过去的LIMET会议已对钠腐蚀的化学及工程问题作了评述。

已对运行堆中所用结构材料的性能有了认识,如果冷却剂的污染(如氧和碳)得到控制,一般来说在腐蚀方面,性能还是满意的。某些条件下如由于PFR蒸汽发生器管材失效时的钠水反应,对316型和硬化的2.25Cr1Mo出现了一些对材料性能有害的结果(SCC)。更换成更抗应力腐蚀的材料(9Cr钢)就解决了这一问题。

• p.142 •

由于溶解、沉淀或从金属表面侵蚀下来的材料粒子,腐蚀产物就在回路系统中迁移并在较冷区域形成沉积。来自燃料包壳或其它来源的辐照活化腐蚀产物(如^{54}Mn,^{58}Co,^{60}Co),因质量迁移而到达如中间热交换器的部件或冷阱,这就要求采取特别的措施对这些部件进行清除、去污和修理。

当钠泄漏时,由于钢与氧污染的钠相接触而出现了广泛的腐蚀,但是如果采用了泄漏的快速探测及消防系统并不会引起严重问题。

现在将详细讨论其中的一些问题。

8.5.8.2 奥氏体和铁素体钢的行为

在钠的动力学系统中,温度、钠的速度和含氧量是影响腐蚀速率的主要参数(Thorley,1984,1988)。550℃时钢在反应堆级钠(含氧量小于10ppm)中的腐蚀速率约为1μm/a,所以对较厚截面的部件可以忽略不计。较高温度下的运行加剧了燃料包壳上这一腐蚀作用。随着温度的上升(Arrhenius型)及含氧量的增加腐蚀速率也提高了,这意味着活化腐蚀产物从包壳的迁移强烈地取决于这些参数。

与钠相接触的铁素体钢腐蚀速率和奥氏体钢类似,原因之一是由于镍从奥氏体基体的选择性浸出后在奥氏体钢表面形成铁素体薄层(<10μm)。

钠对304型钢各种力学性能的影响已有广泛研究,其概述见表8-27。在一次IAEA专家会议上对这些性能作了评述(Borgstedt,1991)。钠对304型钢的影响相当小,它主要影响蠕变断裂性能(见图8-37)。在大气和钠环境中的开裂行为之间有所差别:与空气相接触的开裂比在钠中更为频繁,但在钠中裂纹更深。对316L(N)型的影响较小,并认为在主要部件的设计中可以忽略。

表 8-27　钠对 304 型钢力学性能的影响

应力状态	与时间无关的性能	Na 的影响	与时间有关的性能	Na 的影响
单调载荷	σ-ε 行为	=	蠕变断裂	-
	裂纹的萌生(J-积分)	=	蠕变裂纹生长	=
循环载荷	低周疲劳	=/+	包括持续时间影响在内的低周疲劳	=
	高周疲劳	+/=		
	疲劳裂纹生长	=		

a =:与空气中试验比较,Na 没有影响;　-:在钠中性能降低;　+:在钠中有更好的性能。

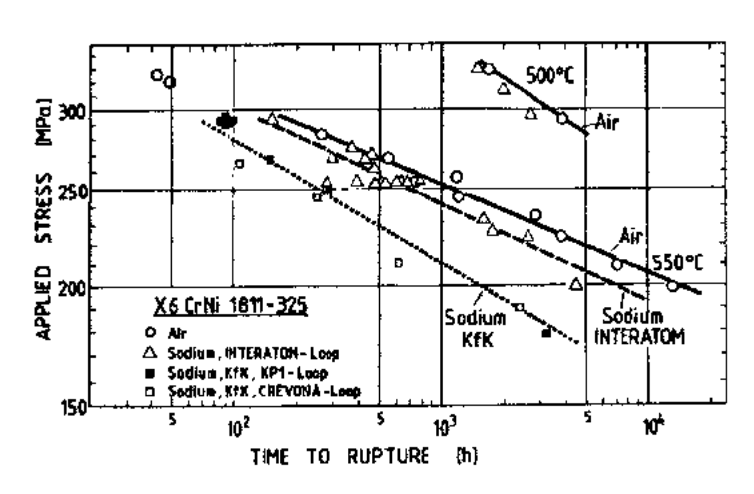


图 8-37　在两个钠回路中的 304 型钢的蠕变断裂(Borgstedt 和 Huthmann,1991)

· p. 143 ·

像实验室试验中已知的增碳那样的选择腐蚀过程是令人感到兴趣的脆性课题。碳的来源可能是碳活性很高的结构材料或者泵中的油对钠的污染。迄今还没有回路或堆运行时因增碳造成性能降级而引起实际问题的报道。

还没有观察到如浸在反应堆级钠中部件的应力腐蚀开裂或液态金属脆化那样的现象。包括低碳级 316L(N)型在内的奥氏体不锈钢,在运行温度范围会发生敏化,但只出现很有限的晶界蚀沟(如 Tekin 等,1991)。

对于薄壁铁素体热交换器管材来说(厚度约为 3mm),钠的影响受到特别的关注。钠是一种碳迁移的有效介质,在如 2.25Cr1Mo 那样的低合金铁素体钢与奥氏体钢一起使用的回路系统中,观察到了脱碳(IAEA,1983)。

标准 2.25Cr1Mo 钢脱碳程度能够直接和蠕变断裂强度的降低相联系。500℃下在核电站设计寿命期间内,估计蠕变断裂强度会降低 25%。

使用铌稳定牌号 2.25Cr1Mo 或 9Cr1Mo 克服了这一问题。在钠系统中利用这些合金使奥氏体和铁素体钢中的碳活性得到了平衡。把“外来”合金引入钠系统总是元素在合金中化学位考虑的前提。

8.5.8.3　钠系统的不良工况

蒸汽发生器管材失效或钠系统漏气能使钠与水或氧直接接触。反应产物如 NaOH、

Na_2O 或 NaH 污染了钠，并带来复杂的化学组成而导致回路运行的不良工况（见 LIMET 会议）。

NaOH 在钠中的稳定性取决于系统的温度-压力条件。纯的无水 NaOH 的腐蚀性很强。一般在高于 400℃时腐蚀速率很高（1－10μm/h）。在钠的上面，而钢表面上覆盖少量无水 NaOH（约 10μm 厚的薄膜）只产生一点晶间腐蚀，其数量级为 0.1mm。

· p.144 ·

当泄漏的钠与空气反应而为氧所污染时，在钠泄漏附近观察到了很高的腐蚀速率（总腐蚀，IGA）。在蒸汽发生器管材的裂纹附近有钠-水反应的情况下也出现了磨蚀-腐蚀作用（“耗蚀”）。在钢表面为苛性 NaOH 所污染的情况下常有发生 SCC 的危险，这要求在除去钠后对部件进行检查。

8.5.9 摩擦和磨损：摩擦学性能

在 FBR 中有许多部件要求良好的摩擦学性能。例如阀的运动零件（活塞环密封或滑动阀表面）、泵的止推轴承、燃料装卸机机构的摩擦表面、蒸汽发生器管的支承板等。

对摩擦学的应用选材的设计和性能要求方面都很复杂。要求有腐蚀抗力、可接受的表面磨损、磨损咬合抗力、低的摩擦系数、热循环时的稳定性、自焊接抗力（材料相互结合成一体的趋势）以及近堆芯区的辐照抗力，还必须考虑活化问题（人-雷姆问题、衰变热的除去）。

高温液态钠提供了强烈的还原气氛，使得大多数金属表面上的保护性氧化物薄膜有受破坏的趋势。这类似于惰性气氛中有时所观察到的那样，导致了粘着摩擦机理的增强。另一方面钠中的质量迁移可能造成在匹配表面上的沉积，从而对摩擦行为产生影响（Borgstedt 和 Mathews，1987）。

大多数应用中采用标准奥氏体或铁素体结构材料（304/316，2.25Cr1Mo，9Cr1Mo 型）的结果是高的摩擦磨损速率或咬损。随着温度的升高及匹配表面间接触时间的增加，自焊接系数也提高了（Yokota 和 Shimoyashiki，1988）。低于 500℃时未观察到自焊接。所用的结构材料中 718 合金有满意的性能。涂层材料的开发实现了高温液态钠摩擦接触条件下材料表面性能的改善（Johnson，1986）。Wild 等（1984）对液态钠中各种材料的摩擦学性能作了系统的比较。

作为堆焊使用的 Stellite 6（美国钴公司），对许多应用都表现出了良好的性能（LIMET，1988）。实验室试验也表明有低的摩擦和磨损行为（Dietz 等，1974），但这个合金有强烈活化并从而污染一回路的缺点。

镍铝化合物扩散涂层适于用作 718 合金及奥氏体不锈钢等基体金属和部件，并能承受高温加工。联合碳化物公司牌号为 LC IH 的碳化铬爆炸枪涂层（Cr_3C_2-15wt%NiCr）用于高注量率试验装置（FFTF）的许多奥氏体部件。Tribaloy700（Si3、Cr15、Mo32wt%、镍基）给奥氏体不锈钢提供了低的摩擦性能，碳化铬的电火花沉积（ESD）工序也带来出了良好的磨损和腐蚀抗力。

8.6 先进型气冷堆(AGR)

8.6.1 一般背景

· p. 145 ·

1956 年投入运行的英国 Calder Hall 反应堆是世界上第一座核电站,其特有的设计是在天然铀燃料的堆芯中以二氧化碳气体(CO_2)作冷却剂,以石墨作慢化剂。后来在 60 年代建成了 28 座这样的"Magnox"型反应堆(主要在英国,法国有几座,日本和意大利各有 1 座)。其中还有许多座现在仍在运行。其寿期据认为可延长 25 年以上。

大多数这样的 Magnox 电站用了带有外部冷却管道的钢压力容器,蒸汽发生器装在 RPV 之外(见图 8-38)。后来英国和法国的反应堆有了混凝土压力容器,蒸汽发生器在压力容器内。

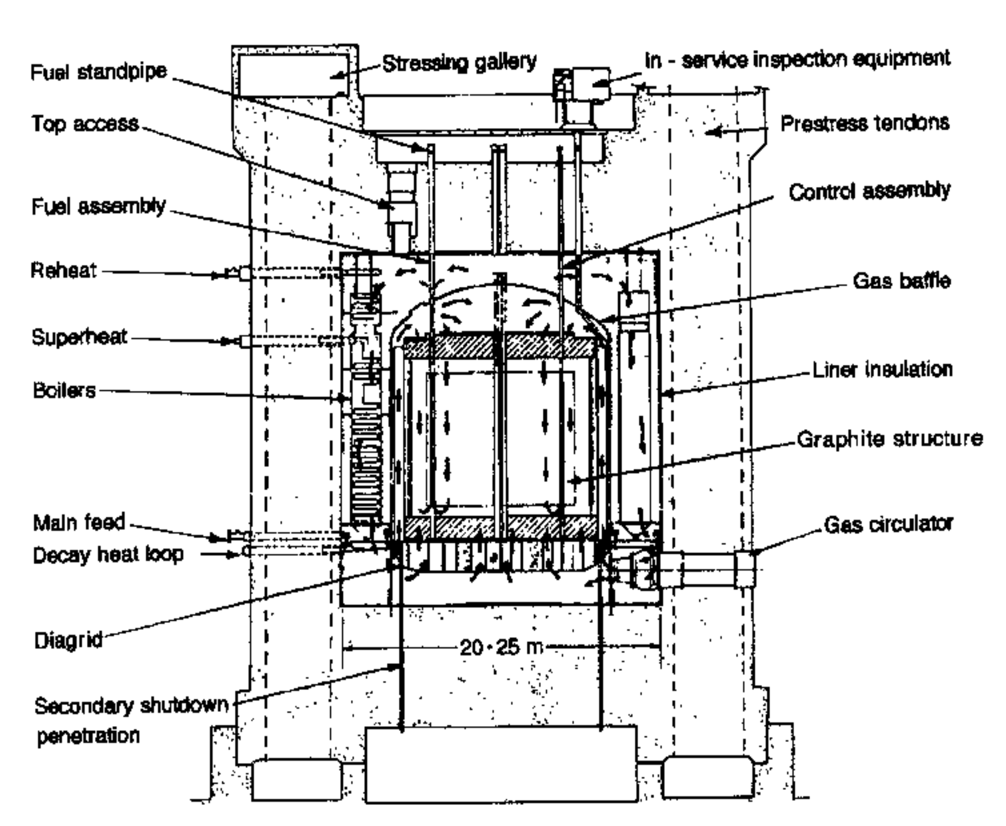


图 8-38 Magnox 堆的截面。堆芯结构、汽化器及循环风机装在单舱预应力混凝土压力容器内(英国 NNC,Risley)

起初堆芯出口的气体温度设定为 400℃左右。60 年代末,低碳钢部件中发现了剥裂氧化型问题。这就导致了 Magnox 电站反应堆最高出口温度降到 360℃。

随着 1976 年 Hinkley Point B 堆的建成,Magnox 堆得到了发展而称之为先进型气冷堆(AGR),它有不同的堆芯(UO_2 燃料,不锈钢包壳)、670℃的较高气体出口温度和较高的气体压力(40bar)。气体温度的大幅度增加引起了材料问题,其间这些问题得到了克服(BNES,1982)。由于氧化使得低碳钢及 9Cr 钢的温度受到限制,这样必须在设计上采取措施。

• p. 146 •

AGR 采用预应力混凝土压力容器，其内有堆芯、汽化器和循环风机。低碳钢薄衬里使得容器不漏气，以隔热和水冷保护使之不受高温气体冷却剂的损害。汽化器的布置使用了两种不同的方式(Cameron 和 Walters，1981)。一种情况是在同一舱内屏式汽化器成环形围绕堆芯布置(如 Dungeness B)。第二种设计是箱式汽化器对称地布置在预应力混凝土容器壁内。所有的汽化器都是单程型的，运行流动方向与堆运行气体 CO_2(在管外)的相反。蒸汽侧的状况与常规电站类似。

8.6.2 对材料的要求和选材

Magnox 及 AGR 堆的选材考虑总结在 1982 年 BNES 会议的各篇论文(BNES，1982)中。下面以汽化器材料为例来讨论 AGR 中结构材料的主要问题。由于蒸汽状况与现代矿物燃料电站的相类似，对 CO_2 冷却剂及其杂质含量规定了更严格的要求(约 1vol%CO，300vpmH_2O，300vpm H_2，350vpmCH_4)。

对 Magnox 系统来说，材料的主要设计要求是在 CO_2 中有足够的腐蚀抗力。此外由于气体侧的冷却剂压力约为 40bar 及蒸汽压力约为 170bar，AGR 必须有结构稳定性和高温强度的要求。AGR 部件是在高温设计法规的发展期间设计的。对于一些蒸汽发生器采用了 ASME3，CCN47 法规。腐蚀的常规设计考虑是利用"腐蚀裕度"，其含意是部件的设计厚度包括冷却剂气体的氧化条件下预计的金属最大(上限)损失。多年来的经验表明，为评估部件的寿命必须有更完善的方法(见 8.6.3 节)。

对 Magnox 堆选用低碳钢作为主要结构材料。为了承受 AGR 的高出口温度必须采用合金化程度较高的钢。高于低碳钢的温度限(约 350℃)时，从蒸汽发生器中 CO_2 腐蚀观点看使用奥氏体不锈钢是合适的。然而为使 SCC 的危险减到最小，如果有可能与不良状况的水(如冷凝器有氯污染水的泄漏)相接触就不应该用奥氏体不锈钢。在"干"蒸汽的条件下使用奥氏体不锈钢并没有 SCC 的危险。所以起着汽化器和主过热器作用的"中间"材料必须有与 CO_2 腐蚀要求相容的技术要求。选用 9Cr1Mo 钢(化学成分见表 8-23，标准 9Cr)是因为其 CO_2 腐蚀抗力与 2.25Cr1Mo(矿物燃料电站的一种标准材料)相比有所改善。从 9－12CrMo 这类钢中选用它是因为它比 12CrMoV 钢容易加工(Henderson 和 Stead，1976)。

• p. 147 •

9Cr1Mo 钢在 500℃以上的温度下氧化抗力很低，这方面经多年的使用后变得很明显了，因此规定了 450℃为上限，超过该温度要转而使用 316 型奥氏体钢。一些反应堆中，在低碳钢与 9Cr1Mo 之间有用 5%Cr 钢制造的过渡连接，在 9Cr1Mo 与 316H 之间则以 600 合金管材过渡。采用镍基合金有三个作用：(1)居中的温度膨胀系数使热应力减到最小；(2)合金防止了碳的扩散(硬区)；(3)600 合金焊到 316H 型后 9Cr/600 合金过渡处能进行局部热处理而不出现 316 型的敏化(IGA 的危险)。9Cr1Mo/600 合金的焊条是 9Cr1Mo 或 82 合金。总之，AGR 单程蒸汽发生器材料设计概念是用三种材料：(1)350℃以下时用低碳钢；(2)直到约 450℃时用 9Cr1Mo 钢；(3)直到 660℃用 316H 型奥氏体不锈钢。对特殊用途(非汽化器管材)用了更抗腐蚀和强变更高的合金(310 型，Nimonic80，PE16)。对于有摩擦及磨损要求的部件需要作摩擦学系统分析(Chievers 和 Low，1982)。使用了石墨、碳

化铬和碳化钨的爆炸涂层或模具钢。

8.6.3 结构材料在反应堆冷却剂中的氧化

60年代及其后，为定量说明材料的腐蚀行为和核实其在电站中的性能，曾与堆运行及现场腐蚀监测的同时执行了广泛的长期实验室腐蚀计划。今天作为法定安全论证的一部分，必须进行定期评估，用界面氧化物的生长来检查螺栓和焊接结构的金属损耗（氧化层）及潜在机械损伤。现在设计公式适用于 Magnox 及 AGR 堆材料，包括温度、冷却剂气体的杂质、部件合金化学成分（硅、铬）和几何尺寸的影响。基于与其运行史（电站运行参数）有关的各个部件的评估并利用检查结果，可以作出寿命预测，还可事先确定潜在的问题。

所研究的主要问题之一是把高温实验室加速试验的腐蚀数据外推到实际的反应堆长期工况。通过上述保证措施已克服了腐蚀问题。在两次 BNES 会议（BNES，1974，1982）上总结了 Mognox 及 AGR 材料的性能。下面将概括说明过去的结果。

8.6.3.1 低碳钢

本节主要根据 Rowlands 等（1986）的论文，该文叙述了氧化机理及氧化对部件完整性影响的评估程序。由于过度腐蚀，早期设计温度不得不从 400℃降到 350℃。铁素体钢能呈现的氧化行为理想形式见图 8-39。初期双层保护性氧化膜（外层是磁性 Fe_3O_4，金属-氧化物界面是尖晶石氧化物）的寿命主要取决于温度和钢中含硅量，气体成分（H_2O，CO 杂质）和几何形状影响不大。在认识了硅的有益作用后，为提高腐蚀抗力已对 AGR 规定 0.1wt%Si 为最低含量。

· p. 148 ·

与氧化同时出现了增碳反应。两个过程的基本反应近似为

$$3Fe + 4CO_2 \longrightarrow Fe_3O_4 + 4CO$$

$$3M + 2CO_2 \longrightarrow M_3O_4 + 2C$$

在第二个反应式中 M 代表铁和作为尖晶石型氧化物中一部分的合金元素。单质碳是由这一反应所产生的。这就导致了形成碳化物和在氧化膜中沉积了石墨。在保护层形成后就形成了石墨/磁性 Fe_3O_4 网。这个网使得 CO_2 很快扩散到氧化物-金属界面，引起了腐蚀的增加（“转折”动力学）。这一过程依赖于温度。

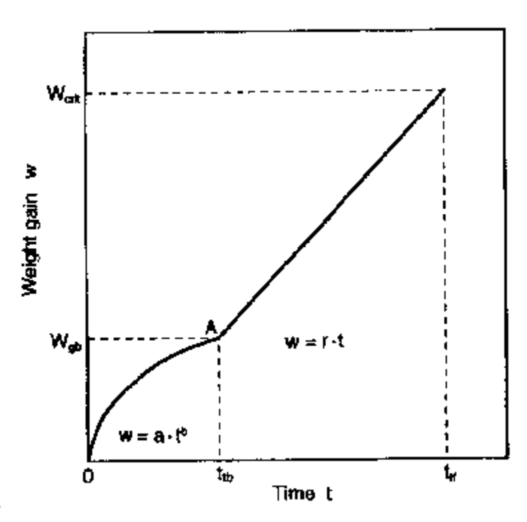


图 8-39 二氧化碳环境中铁素体钢的理想氧化行为（示意图）。从开始到 t_{tb} 的期间内增重 W 遵从指数规则。这是由于形成了初始的保护性氧化膜。在这初始形成期以后直到临界增重 W_{crit} 前，增重与时间为线性关系

在较高的温度下，致密的保护性氧化物层随后失去了保护作用。保护层的破坏很复杂：破坏从局部地方开始（见图 8-40），再穿过表面而扩展，但在转折期以后，腐蚀的扩展可用线性腐蚀动力学来描述。在转折时有一个保护氧化的临界增重。氧化方面发现的一个重要事实

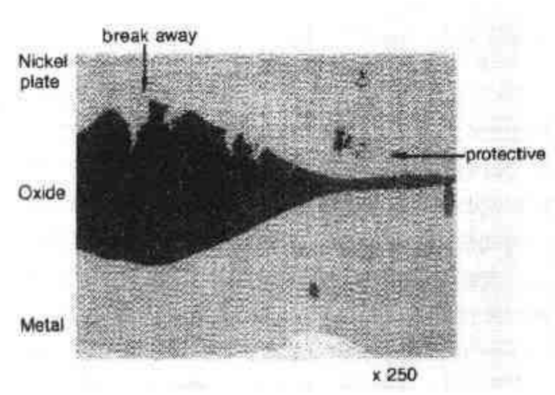


图 8-40　400℃下在 CO_2，2vol%CO，150vpmH_2 中暴露 46000h 后碳钢（0.04wt%Si）的保护性腐蚀及转折腐蚀 一例（镀镍是为了金相制备需要）（英国 NNC，Risley）

是，在夹得很紧的界面内氧化物的生长速率可以与 CO_2 直接反应的自由表面上的速率类似。这样的界面氧化物产生了足够的应变而引起失效，如在螺栓组件及未密封的角焊缝处就是其例。这些特殊的氧化作用使得 AGR 电站设计要保证间隙不会为氧化所占据，如有必要要更换材料。

8.6.3.2　9Cr1Mo 钢

原则上类似的腐蚀行为在 9Cr 钢中也观察到了。在直到 550℃有用的温度范围内，对该钢都不能使用，原因是呈现出保护性氧化动力学的初期数据并不能为更长期的试验所证实。在 550℃特别是温度向上偏移时观察到了转折腐蚀。允许的温度限制在 450℃以内，后来工厂建造时用了高硅（$C_{Si}\geq 0.6\%$）的特殊牌号。

· p. 149 ·

与低碳钢相比，9Cr1Mo 钢的转折腐蚀要在相当长的时间后或较高的温度下才开始发生。如同上述，如果碳大量沉积在保护性氧化物中就开始了转折腐蚀。由于含铬量较高，9Cr1Mo 钢因 $M_{23}C_6$ 型碳化物的形成而有较强的碳吸收能力。所以在较晚的阶段碳才沉积在保护性氧化物中。

8.6.3.3　奥氏体不锈钢

因为形成富铬氧化物的阻挡层，奥氏体不锈钢（及其它高合金钢）表现出优秀的腐蚀抗力。它们对转折氧化过程不敏感，但原先曾担心双尖晶石型复杂氧化物的初始生长速率很高。具有低生长速率的高保护性氧化铬薄膜能交替形成，特别对某些表面精加工工序（如磨削、喷丸）时更为典型。虽然尖晶石氧化物的生长速率开始很快，很长时间内所谓富铬"愈合层"在金属-氧化物界面上形成，从而减缓了氧化过程。温度、晶粒尺寸和含硅量对于退火奥氏体组织是重要的腐蚀参数。小的晶粒尺寸改善了氧化抗力；由于表面处理，铸造材料的抗力也高于锻造材料。温度的依赖关系很复杂，预计 520℃左右腐蚀有最大值，而在 560－700℃之间温度影响变小。在各种牌号间（AISI321，316，304 型等）没有明显差别。外推到 250000h 的金属损耗最大值约为 200μm。所以对很薄截面的部件（如厚度为 0.1mm 的绝热箔），CrNi18 8 合金的使用限制在 400℃的温度以下。

总之，氧化对 AGR 已不再是问题。基于来自监测及实验室试验计划的庞大数据库可足以提前确定问题。

8.6.3.4　反应堆压力容器（RPV）用钢的辐照效应和辐照脆性

在使用碳钢压力容器的 Magnox 堆中，用容器内监测试样来监测容器的辐照脆性。由于在温度、中子注量率及钢的成分（特别是含铜量）上的微小差别，每个容器都有不同的行为。根据基体损伤组元和依赖于温度的钢及其它元素（锰和磷）辐照增强沉淀组元来解释

监测系统的数据(Buswell 和 Jones,1993)。作为辐照效应及断裂力学方法的结果,一些 Magnox 老电站的完整性评估需要对电站运行规则作一些修改(Flewitt 等,1993)。

后来的 Magnox 及 AGR 堆混凝土容器对中子辐照的屏蔽很好,所以没有脆性问题。堆内结构有一定程度的脆化,但由于运行温度很高,不会带来严重的失效风险。与屏蔽很好的蒸汽发生器管材相比,这些堆内结构一般没有加压,所以不存在与 Magnox 及 PWR 堆的钢制压力容器相同的危险。

· p. 150 ·

8.7 高温气冷堆(HTGR)

8.7.1 背景

HTGR 的历史开始于 50 年代的三座原型堆:桃花谷、AVR 和龙堆。这一发展的最重要目的是利用 700—950℃范围的较高运行温度来取得高效率的发电。气体出口温度的增加就要求使用腐蚀性弱的惰性气体氦来代替二氧化碳作为冷却剂。此外堆芯方面也必须有新的设计特点,例如在堆芯只用陶瓷材料以及采用有涂层的高富集度燃料颗粒(见本卷第 2 章及一般读物)。HTGR 型的历史、工程经验和发展可在一般读物中找到。

在英国(龙堆)、美国(桃花谷堆)和德国,HTGR 计划(见表 8-28)都是从实验堆开始的。它们是第二代原型示范堆[美国是 Fort St. Vrain 堆(FSV),德国是钍高温堆 THTR300]的技术基础。

表 8-28 HTGR 的技术特点(Nucl. Technol. ,1984,p13)

	桃花谷堆	龙堆	AVR	FSV	THTR	HTR	HTR/PNP
He 入口/出口温度(℃)	377/750	350/750	270/950	404/777	270/750	270/750	300/950
一回路压力	25	20	10	45	40	50	39
热/电功率	115/40	20/—	46/15	842/330	750/300	200/80	750/—
运行时间	1967—1974	1968—1975	1967—1988	1976—1989	1985—1989	p	p

a p:规划之中。

用了不同的燃料设计,如 FSV 堆设计为模块型燃料元件,而 THTR 堆则是在卵石床堆芯中用了球形燃料元件。

AVR 堆成功地运行了约 20 年,其最终状态达到了 950℃,这表明 HTGR 型技术上是基本可行的。FSV 堆原计划于 1990 年停堆,在运行了 13 年后由于运行上的一些问题提前 1 年于 1989 年停堆。1989 年 THTR 堆在运行 3 年后停堆,但不是由于技术上的原因,而是因为有关分担该电站财务风险上的合同问题。

· p. 151 ·

据认为将来 HTGR 仍可能有市场。商用电站可以包括一些较小的有着标准化部件的模块式反应堆。未来先进 HTGR 系统的设计或者是为了发电,或者是发电与产生用于各

种用途(化学工序如煤的气化)的工业用热相结合。

在美国有一个模块式HTGR(MHTGR)计划。在日本一个小型实验堆(HTTR)正在建造阶段,有关HTGR的工作也在德国、俄罗斯及中国进行。

过去20年为了发展HTGR系统执行了广泛的材料计划。Nuclear Technology专门有一期(Nucl. Technol,1984)是关于这个计划的。它对很高温度范围下材料问题的大多数主要领域作了评价。后来实验工作主要集中在长期性能的进一步核实、更详细的研究、设计规则的改进、高温部件的试验或特征试验上。

8.7.2 高温气冷堆的技术特点

8.7.2.1 一般描述

今天高温堆有预应力混凝土容器的单体式设计和钢压力容器的模块式设计两种,这代表了气冷堆两种最重要的发展路线。

作为THTR和HTGR模块型的例子,卵石床概念的主要技术特点如图8-41和8-42所示。两种情况下燃料元件都是直径约60mm的球(在基体中每个球包含的"涂层"颗粒达40000个)。涂层颗粒、石墨基体和壳体在直到高于燃料元件的运行温度(1250℃)时仍足以阻挡裂变产物(见本卷第2章)。

核热量是在圆柱形堆芯(如在THTR300中直径5.6m,高为5.1m)中球形燃料元件的卵石床中产生。氦冷却剂在堆芯中由顶部向下流向底部,从250℃加热到750℃。蒸汽发生器产生545℃,190bar的过热蒸汽。蒸汽发生器围绕着堆芯布置。运行压力为40bar的预应力容器包含有一回路的全部部件。

HTGR的另一个例子是HTR Modul(约200MW_{th}),设计它是为了发电或生产工业用热。球床堆芯直径3m、高9.4m。氦的温度为250℃及700℃(用于发电时)。对于先进的用途(化学工序等),氦的最高温度提高到约950℃。停堆系统在反射层区运行。堆芯和蒸

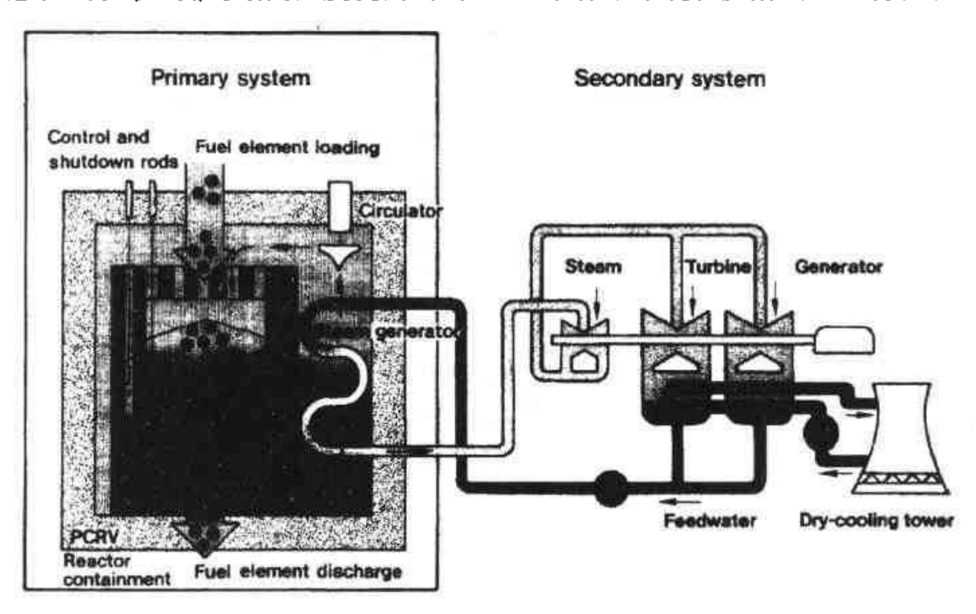


图8-41 德国THTR堆的流程图(HRB GmbH)

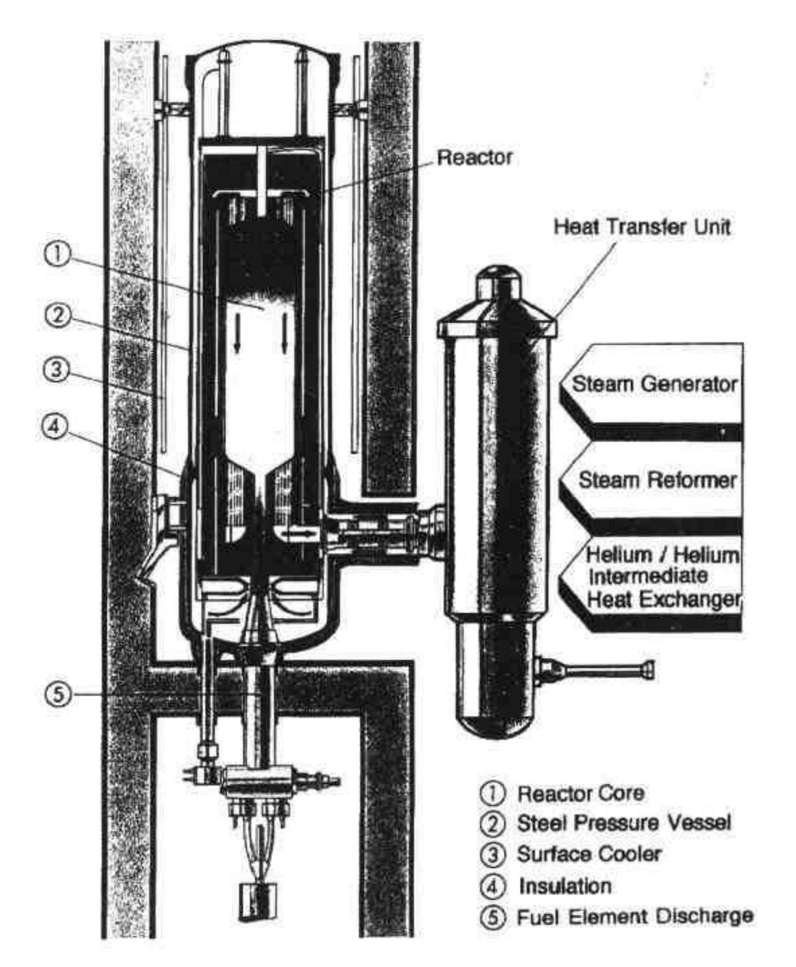


图 8-42　产生蒸汽/电或工业用热的模块型 HTGR 的特点(HRB GmbH)

汽发生器或热交换器机组并排安装在钢制压力容器内，以钢制同轴管道相联。围绕堆芯压力容器的主要作用是在所有情况下都提供稳定的几何尺寸。

HTGR 的主要设计数据及运行参数总结在表 8-28 中。

8.7.2.2　冷却剂化学

• p. 153 •

实验装置及试验电站积累的实际经验表明，必须在运行时用氦纯化系统除去污染惰性气体氦冷却剂的低浓度杂质。这些杂质的来源是水蒸汽循环出现泄漏、石墨(C)堆内构件及其它结构零件的放气或通过铁素体蒸汽发生器管材的氢扩散(产生氢的反应是 $3Fe+4H_2O \longrightarrow Fe_3O_4+4H_2$)，在堆芯 C 和 H_2 的反应生成甲烷。过去一些情况下，空气、油或水的进入是附加反应和形成污染冷却剂气体的原因。表 8-29 对杂质及其典型值作了总结(Nucl. Technol. 1984，p128)。对于使用在 950℃氦最高温度来说，可能必须有控制氦冷却剂的特殊措施(见 8.7.7 节)。

表 8-29　HTGR 氦冷却剂气体中的杂质及核产热站的气体成分

	H_2	H_2O	CO	CO_2	CH_4	H_2S	NH_3	N_2	He
核电站[a](μ bar)	500	1.5	15	—	20	—	—	<5	余量
供热站[b](bar)	0—20	10—30	0—10	0—10	0—13	<1	<1	<1	—

a 基于 FSV, AVR、龙堆和桃谷堆的经验；b 镍等(1984)。

8.7.2.3　高温气冷堆的水化学

AVR 堆已积累了约 20 年运行的实际经验。表 8-30 给出了 AVR 给水管路上测得的水化学技术要求。所谓"复合水处理"曾首次用于 AVR 核电站的蒸汽-水循环(Nieder, 1989)。这一情况下给水是用氧和氨来处理的。

表 8-30　AVR 蒸汽-水循环(给水)的化学数据

	碱性水处理[a]	混合水处理[b]
pH 值	9.0—9.1	8.5
N_2H_4 (mg/l)	0.1—1.2	—
O_2 (mg/l)	<0.005	0.2—0.3
Fe (mg/l)	0.001—0.003	0.001—0.003
Cu (mg/l)	0.0001—0.0006	0.0001—0.0006
SiO_2 (mg/l)	0.010—0.015	0.010—0.015
Na (mg/l)	0.005—0.010	0.005—0.010

a 1967—1983；b 1983—1988。

8.7.3　材料的设计要求和选择

本节将集中讲述金属材料。预应力混凝土反应堆压力容器的核电站以及石墨的资料可见其它文献[也见本卷第 5 章慢化剂部分，以及 Breitbach 等(1989)]。

• p. 154 •

对于 LWR 以及 FBR 材料已经讲过，反应堆系统设计的选材强烈地受到合格材料的可用性及其与实用设计法规要求的一致性的影响。现在对很高温度下的应用还没有像 LWR ASME 核法规那样普遍认可的基础。美国 ASME 法规到 N47 对 800 合金只限于用 760℃。已成立了"非常高温度设计"的特别工作组；1989 年该组提交了与 ASME 法规 N47 有同样结构的法规草案(Corum 和 Blass, 1991)。迄今这只限于 427—982℃温度范围的 NiCr22Co12Mo9 合金(617 合金)。推荐了用于高温的设计分析概念。

在德国研究 HTGR 结构设计标准和方法的主要工作已达到先进状态而结束了(Breitbach 等, 1989)。已制订了核设计法规草案(KTA 3221)，现在是审批阶段。

HTGR 部件的主要选材标准与 FBR 的相类似(见表 8-20)，但由于很高的温度(直到 1000℃)，结构稳定性、应变速率及蠕变损伤问题的重要性比 FBR 情况要高。燃料颗粒中所产生的氚可以通过热交换器而渗出，对此需要更多的关注。H_2 从蒸汽发生器系统扩散

到堆芯可能会与石墨产生反应。

对于如下情况特殊依赖于时间的失效模式，设计分析是必要的：

(1) 短时间及长时间加载的断裂；

(2) 疲劳及蠕变-疲劳失效；

(3) 由于蠕变松弛引起的蠕变翘曲及畸变；

(4) 环境影响(辐照、氦冷却剂的腐蚀)。

德国对 HTGR 也发展了结构完整性概念的原则(Breitbach 等，1989)。对部件作了分类，例如：

(1) 对裂变产物有阻挡及滞留作用的部件(如反应堆压力容器、预应力混凝土反应堆容器)；

(2) 其失效会影响阻挡作用的部件(如反应堆内部结构部件)；

(3) 其失效会引起腐蚀性物质(如水、蒸汽)进入一回路系统的部件(如热交换器、蒸汽发生器、蒸汽管道)。

对材料选择还必须考虑这类部件所需的必要的材料质量。在直到 360℃的温度下为 LWR 所开发的标准是适用的(如对铁素体 RPV)。只有经 1980—1990 年材料纲要详细说明和广泛研究的那些材料才允许用于更高的温度(Nickel 等，1990)。HTGR 部件的合格材料总结在表 8-31 中。

过去的 HTGR 工程常常选用有足够技术背景的 800 合金作高温部件。ASME 核法规提供了这一材料的设计数据，非核法规也包括这一牌号。

对于温度选择直到 950℃的 HTGR 开发来说 800 合金就不适用了。像中间热交换器、热气集管、缓冲板等部件的材料必须要有较高的蠕变强度、结构稳定性、疲劳强度及对氦杂质的腐蚀抗力。

· p. 156 ·

德国、日本和美国计划所关注的课题与表 8-20 对 FBR 材料所指出的相似。对于包括工业用气在内直到 950℃的潜在材料选择主要考虑了两条路线：

* 为该应用进行少量改进及校核试验而使用和优化现有的商用合金。

* 通过与蠕变强度、结构稳定性及杂质腐蚀抗力(保持层)有关的成分优化来开发新材料。

合金的可加工性及可焊性是重要的标准。通常的选择特点是采用 Ni-Cr(Fe)基的固溶强化合金。

表 8-32 给出了用于很高温度范围的感兴趣商用合金。下面对特殊合金的研究发展计划作一简述。应当提及，用于很高温度范围材料的鉴定需要 10—15 年的研究工作。这一情况下，计划开始是合金的筛选阶段及两三种合金的预选。最后要提供包括充分核实的长时间蠕变性能的参考材料数据。

德国的计划始于 70 年代，包括铸态合金共有 8 种材料，筛选阶段以后进一步感兴趣的合金减少到 4 种：Nimonic86，HastelloyX，800 合金及 617 合金。最后 850℃以上应用的试验计划集中到 617 合金上。在商用合金试验计划的同时还开始了合金开发计划，最后以 AC66 型合金及 Thermon 合金而结束，这两种合金现在都投入了商业应用。也进行了一些其它变体的试验[见计划概述；Nucl. Technol. (1984)]。

表 8-31　HTGR 材料的化学成分（wt%）

材料	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Co	其它	法规	应用
Alloy 800 RK [a]	0.03—0.08	≤0.70	≤1.5	≤0.015	≤0.010	19—22	30—32.5	≤0.45	Al0.20—0.50 Ti0.20—0.50 Ti+Al<0.7	(KTA 3221.1)	THTR(SG)
Alloy 800 [b]	0.04—0.10	≤1	≤1.5	≤0.015	≤0.015	19—23	30—34	≤0.02	Al0.15—0.60 Ti0.15—0.60 Al+Ti<1	DIN 17459 ASME	标准 高温
Alloy 617 [c]	0.05—0.1	≤0.70	≤0.70	≤0.012	≤0.008	20-·23	bal.	10—13	Ti0.2—0.5 Al0.6—1.5 Fe≤2;Mo 9 As,Pb,Bi≤0.01	VdTÜV485 ASME KTA 3221.1	HTGR- 计划
Hastelloy-WR	0.07	0.27	0.88	0.005	0.005	22	bal.	0.04	Mo9 W0.5 Fe18 B0.0003 Al0.03 Ti0.02	Jap. Spec.	日本 HTGR

a 在最佳的固定工艺中各个元素的在成分范围；　b 铸锭分析（与产品分析不同）；　c 不同规范之间差异不大。

表 8-32 HTGR 纲要中潜在高温材料的典型化学成分(wt%)

牌号[a]	C	Mn	Si	Fe	Ni	Cr	Co	Ti	Al	Nb	Mo	W	其它	应用
AC 66	0.04	1.0	0.30	B	31	26	—	—	0.025	0.6—1	—	—	0.05—0.1 Ce	
	0.08				33	28								
Alloy IN 802	0.35	0.75	0.4	B	32.5	21.0	—	0.75	0.6	—	—	—		RSO
Hastelloy alloy S	0.02	0.5	0.4	1.0	B	15.5	—	—	0.2	—	14.5		0.02La	(He/He-WT)
														(RSO)
Hastelloy alloy X	0.10	0.5	0.5	18.0	B	22.0	1.5	—		—	9.0	0.6		He/He-WT
NiCr 22 Fe 18 Mo														(RSO)
														(RS),(HG)
Alloy IN 586	0.05	—	—	—	B	25.0	—	—	—	—	10.0	-	0.03Ce	He/He-WT
Nimonic 86														(RSO)
NiCr 25 Mo														(HG)
Thermon(2.4972)	0.10	1.5	1.5	B	34	20	—	-	—	≤1.50	—	W10—13		
NiCr 22 W 12 Fe					36	23								
G-X 30 CrNiNb 24 24	0.30	0.75	1.0	B	24.0	24.0	—	-	—	1.5	—	—		RSO
Alloy 519														(RS)
G-X 40 NiCrNb 35 25	0.40	1.5	1.5	B	35.0	25.0	—	—	—	1.0	—	—		RSO
Manaurite 36X														
Wst.-Nr. 1.4981	0.08	1.5	0.45	B	16.5	16.5	—	—	—	1.2	1.8			RS
X6 CrNiMoNb 1616														
A 286	0.05	1.35	0.50	B	26.5	15.0	—	2.0	0.2	—	1.3	—		(RS)
X5 NiCrTi 26 15														
Nimonic PE 16	0.05	—	—	34.4	B	16.5	—	1.2	1.2	—	3.2	—	0.04 Zr	(RS)
													0.003 B	
Alloy 625	0.05	0.2	0.2	2.5	B	21.5	—	0.2	0.2	3.6	9.0	—		(RS)
Nimonic 80 A	0.08	—	—	2	B	19.5	—	2.2	1.4	—		—	0.002B	TS
NiCr 20 TiAl														
Alloy IN 713 LC	0.05		—	—	B	12.0	—	0.6	6.0	2	4.5	—	0.1Zr	TS
														(CV)
Molybdenum TZM	0.02	—	·	—	—	—		0.5	—	—	B	—	0.08Zr	TS
														(CV)

a 缩写和符号:( ):替换材料或降低温度;B:余量;CV:盖板;He/He-WT:He/He 热交换器;HG 热气管道;RS:吸收器和控制棒;RSO:蒸汽重整炉;TS:He 涡轮叶片。

日本采用的是中期计划，这使得商用合金HastelloyX优化为HastelloyXR(降低Ai/Ti比以防止内部氧化，限制钴以避免一回路的诱发活化)。与此同时进行的合金开发计划集中于含钨合金，如Ni-23 Cr-18W，其微量元素如碳、锰、钛、锆和硅的含量受到控制。

美国选择了商用617合金和HastelloyX合金，同时研究了低铬的镍基合金，其成分是Cr为8，Ti+Al为1－2，Mo/W约为10wt%。所有这些计划中合金的开发都是使其强度及结构稳定性与617合金相类似。另一个目的是借助铬或铝的氧化物为基的保护层把增碳和内部氧化减少到最小。

为带有氦汽轮机的特殊HTGR设计而开发的材料例子是精密铸造合金713LC，Molybdenum TZM，Nimonic 80A及100合金。

Schneider等(1988)在蠕变条件下对用于蒸汽发生器系统的800合金与12%Cr钢间异种金属焊接作了研究。观察到了依赖于时间的复杂应力分布和松弛，蠕变损伤主要出现在铁素体部分的热影响区。特殊焊接的进一步研究和开发工作及鉴定计划是必须的(又见WRC，1990，及8.5.3节)。

· p.158 ·

在很高的温度下，由热膨胀或振动所引起结构滑动的抗磨损零件和部件的选材需要特别考虑。合金在接触时的“金属”特性引起了摩擦系数大于1的粘结磨损或扩散结合。必须用陶瓷材料作表面保护。应用了铁素体的磷酸锰处理($T\leq530$℃)、氧化物、氮化物及碳化物(如联合碳化物公司D枪工序得到的碳化铬用于$T\leq700$℃)。更高温度下热稳定性(如必须限制与金属的相互扩散作用)是主要的选择标准。ZrO_2涂层已成功地得到了应用(Theymann等，1990)。

8.7.4 高温气冷堆部件的材料工艺

8.7.4.1 制造

对于HTGR金属部件的制造不需要特别的工艺。用于LWR或FBR部件的工艺是适用的。

镍基合金常在空气中熔炼后接着进行真空电弧重熔或电渣重熔以抑制杂质元素如硫和氧。耐高温合金的加工硬化提高了冷成形工序的难度，所以必须有可控热成形。一般需要更详细地考虑镍基合金的可焊性。

8.7.4.2 运行经验评述

来自过去HTGR运行的一些资料是有用的。还没有一般的材料问题的报道。

在桃花谷电站建造时，蒸汽发生器的奥氏体不锈钢过热器管材出现了氯化物应力腐蚀开裂。用800合金管材更换了全部过热器管。

在FSV堆中，800合金蒸汽发生器管材未发现由于运行的降级历程。两根管子的失效原因是制造问题。

类似于燃煤电站，AVR堆的蒸汽发生器是用铁素体钢制造的。一根管子的失效原因也是制造问题。

德国HTGR计划中建成了两座大型氦试验装置，用来说明带有主要技术部件的氦加热系统的运行性能(Harth等，1990)。HTGR的材料使用了800合金、617合金及519合金

（铸态材料）。已证实了对大尺寸原型部件制造要求和 $T>900℃$ 下运行性能要求是 HTGR 工艺未来应用的基础。

总之，很高温度下长期经验的有用资料表明在所用材料中未观察到一般问题。将来这必须用更多的现场经验来证实。

8.7.5 运行条件下结构材料的行为

除了材料问题的研究发展计划外，来自 LWR 部件运行、在役检查及维修或监测计划的反馈也是有用的。对已在运行的 HTGR 没有等价的资料可用。如果材料对很高温度下加载条件的复杂反应在设计中得到足够的考虑，经验表明实用的部件没有一般的问题。在描述材料的行为时，主要问题是显微组织的不稳定性及其与温度、时间和应变速率的关系。取决于温度和时间的软化随着变形而出现，流变应力依赖于应变速率。随着温度的提高，难以区别与时间无关（弹塑性）及与时间有关的性能。

· p. 159 ·

下面给出鉴定试验的结果。只能考虑一些为 HTGR 工况及材料所特有的有限课题。选择了 800 合金及 617 合金作为例子。在法规草案中可查到基本数据是可用的。进一步及更详细的资料可在一般读物所给出的文献中找到。

8.7.5.1 拉伸性能

在有关标准中规定了材料收货状态的拉伸性能。HTGR 材料的拉伸性能受高温运行时效时一些硬化的影响。沉淀的形成符合时间-温度沉淀图（见 Nucl. Technol. (1984)，B 节）。像 800 和 617 那样的合金一般处在固溶处理状态。冷加工明显增加了屈服强度，但高温下冷加工并不稳定。当 $T\geq800℃$ 时冷加工很快回复。对固溶退火材料加工硬化和动态回复/再结晶也同时起作用。应变速率影响了如 617 合金的拉伸性能，这开始于约 700℃。950℃的例子见图 8-43。对其它合金也作了类似的观察。必须结合热拉伸和蠕变对非弹性分析定量得出 σ-ε-T-$t(\dot{\varepsilon})$ 的相互关系。

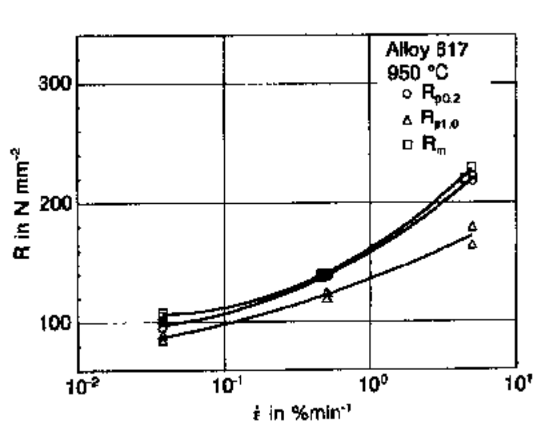


图 8-43 950℃下应变速率对617 合金拉伸强度性能的影响（Meurer，Interatom，1980，未发表）

8.7.5.2 韧性（Charpy V 型缺口试验）

在感兴趣的温度场长时间停留后，常用 CVN 试验来检查时效的作用。在役温度下 800 合金及 617 合金两者都有很高的 CVN 值（>100J），然而室温 CVN 试验所观察的脆性是沉淀的结果（见图 8-44）。特别对高温停留后的 617 合金更是如此（Nickel，1986），但数据并不重要。

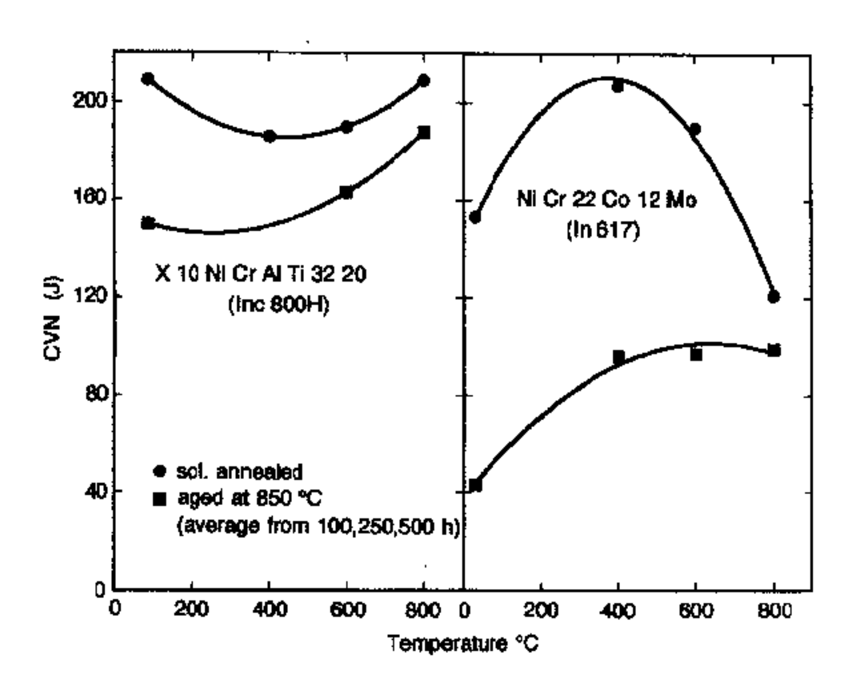


图 8-44 热时效对室温 Charpy V 型缺口性能的影响(Nickel,1986)

8.7.5.3 蠕变及蠕变断裂

800 合金直到 10^5h 和 617 合金直到 80000h 的蠕变及蠕变断裂证实了法规和标准中的数据。这样基体金属有着足够的数据库可用。为了得到设计许用应力,也为了求解非弹性分析的本构方程,可以使用可获得的等时应力-应变曲线。对详细的评估必须考虑因致密化(直到 0.1%/10^4h)引起的"负"蠕变效应。

· p. 160 ·

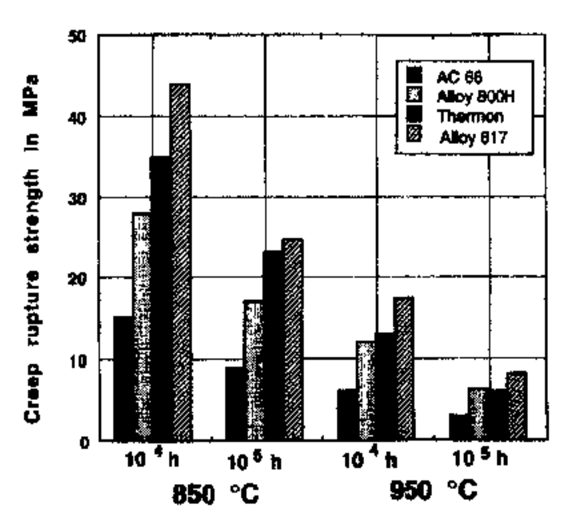


图 8-45 850℃及 950℃下 10^4 及 10^5h 后高温合金的蠕变断裂性能(法规数据;公司数据表:AC66≃DIN 牌号 1.4877;Thermon≅DIN 牌号 2.4972;化学成分见表 8-32)

规定了用于部件设计的许用应力和材料性能。例如为防止蠕变断裂在美国许用应力 s_t 类似于 ASME 法规,但 s_t 标准没有包括时间 t 蠕变第三阶段开始的 80%最小应力值。这样做是由于很高温度下恒载荷蠕变试验中很早就观察到了应变速率的增加。在德国对 ASME 程序规定了附加要求(Breitbach 等,1989):

$$s_t \leq \begin{cases} R_m(T, 3t) \\ R_m((T + 15\text{K}), t) \end{cases} \tag{8-4}$$

取其中小的一个。

在图 8-45 中与其它一些高温合金(基体金属)一起给出了 800 及 617 合金(其强度最高)的蠕变断裂数据。HTTR 参考材料 HastelloyXR 的日本数据(Tsuji 等,1992)与 800 合金的数据类似。

为了利用各种外推方法，数据库是必要的工具。取决于方法的不同，计算的 $R_m/10^5$ 可能有很大的差别(Schubert，1990)。焊件的数据库较小。取决于焊接工序，特别在 $T>900℃$ 时观察到强度性能的降低。进一步的研究发展工作将减少高温焊件行为知识方面的不确定性，特别对奥氏体/铁素体的过度焊接更是如此。

8.7.5.4 疲劳及蠕变疲劳

HTGR 部件的疲劳载荷可来自循环应力(如振动、HCF)，或者来自引起结构中热应力及应变的温度变化(LCF)。将着重注意一些可能为部件设计特别感兴趣的实验纲要结果。许多作者给出了更加专门和详细的资料(见如 Nucl. Technol.，1984；Rao 等，1988)。与低温规范及 FBR 运行温度相比，在很高温度的规范下观察到不同的行为。

(1) 与 400—500℃范围相比，随着温度的提高疲劳强度降低了；

(2) 由于高温下的蠕变作用(损伤)，低温下所观察的持久极限降低了；

(3) 随着温度的提高及应变速率的降低，循环硬化减少了，这意味着显微组织中出现了复杂方式的回复和软化；

(4) 蠕变与应力控制的循环载荷以复杂的方式相互作用；

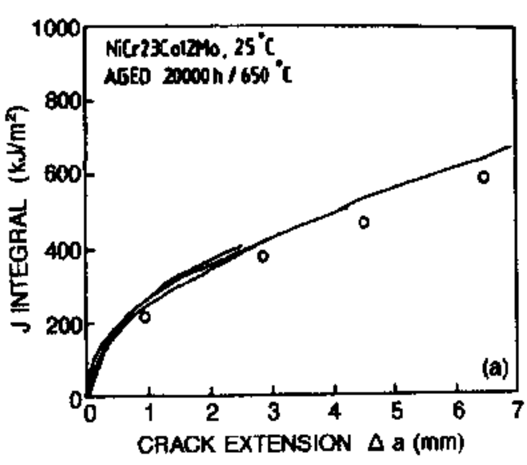
(5) 与低温下相比，对保持时间条件下的疲劳，由于较快的蠕变速率出现使松弛也较快。

在蠕变疲劳相互作用的状态下及寿命分数规则的考虑中，对复杂材料的性能作详细讨论已超出了本节的范围，可参阅近来文献中所发表的研究和进展。

8.7.5.5 断裂力学

对于 HTGR 部件带有裂纹结构的行为，必须考虑与其它高温系统(如 FBR)相同的断裂力学参数：断裂韧性、疲劳裂纹生长(FCG)、蠕变裂纹生长(CCG)及蠕变疲劳条件下的裂纹生长。蠕变及蠕变疲劳条件下高温断裂力学的基本原理可参阅 Riedel (1987)的论述。最近 Rodig 等(1992)报道了 800 合金及 617 合金直到约 1000℃温度时的蠕变及疲劳裂纹生长数据，包括 R 比及频率的影响在内，蠕变-疲劳裂纹生长由 Rodig 等(1991)作了评定。基于断裂力学参数 K_I 及 C^* 对蠕变裂纹行为作了评定。

617 合金的断裂韧性数据如图 8-46 所



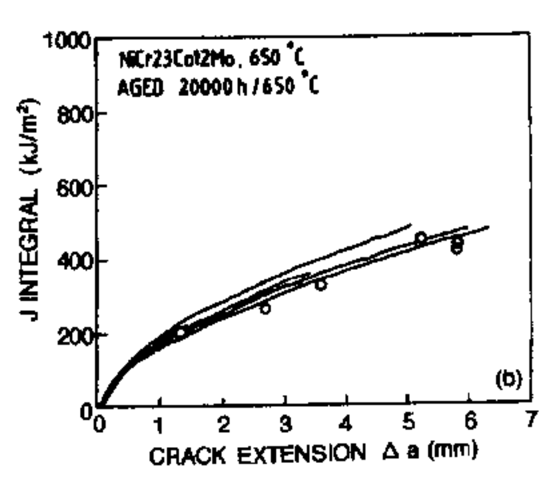


图 8-46 650℃时效 20000h 后 NiCr23Co12Mo (617 合金)在室温及 650℃下的 J-R 曲线 (Huthmann 等，1989)

示(Huthmann 等,1989)。它与图 8-43 中 CVN 数据的比较表明热时效的影响非常小。对于 HTGR 的部件设计必须慎重使用和 LWR 同样方式(见 8.3.5.4 节)的 Charpy V 型缺口数据应用程序。

8.7.6 高温气冷堆材料的辐照性能

• p. 162 •

在 RPV 及堆内结构的设计中必须考虑辐照效应。RPV 的设计温度为 200—400℃范围。与得到 LWR 的 RPV 辐照试样大多数数据的温度相比,HTR 模块的 200℃要低约 100K。从实验计划(Pachur,1988)得知,与 LWR 情况相比辐照温度的降低可能使 DBTT 进一步提高(见图 8-47),但 10^{18}n/cm^2(E>1MeV)数量级的预期注量影响是很小的。

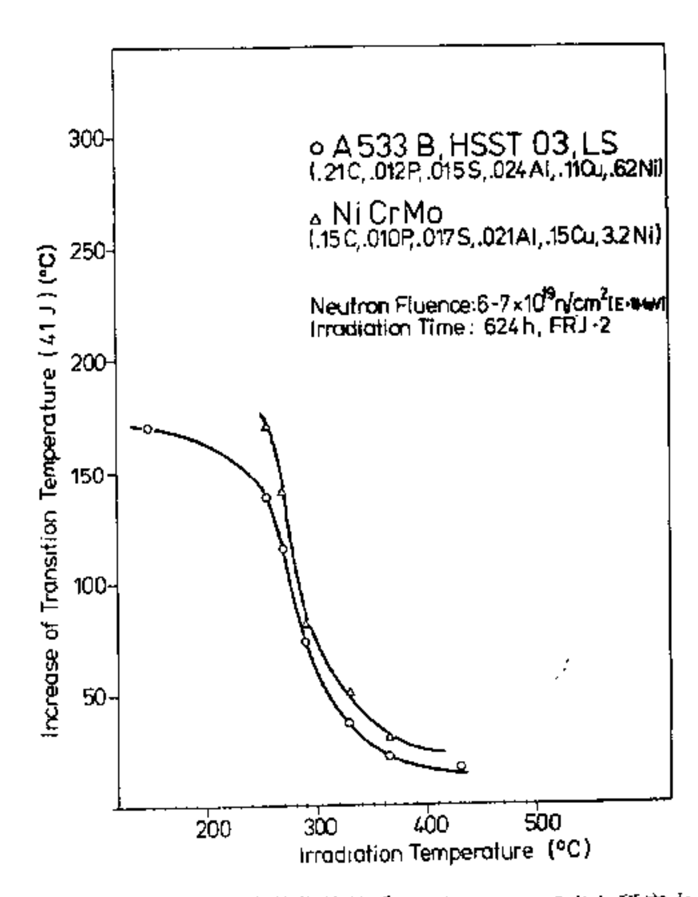


图 8-47 PV 钢转变温度增加对温度的依赖关系(Pachur,1992,Julich 研究中心,私人通信)

低辐照温度(约 50℃)发现中子谱的影响(Mansur 和 Farrell,1990),这产生了在 HTGR 环境条件下更好理解辐照效应及其温度依赖关系的需要。

日本 HTGR 温度为 400℃、RPV 钢为 2.25Cr1Mo,从可得到的资料表明并无明显的辐照效应(Nucl. Technol.,1984)。

辐照对石墨的影响在本卷第 5 章讲述。例如在 THTR 或 PNP 设计中用作吸收棒的金属材料所受的中子注量数量级为 10^{22}n/cm^2(E>0.1MeV)(Thiele 等,1990)。在约 400℃的辐照温度下辐照硬化几乎不影响韧性。对吸收棒温度约为 850℃的紧急情况下观察到延性的严重降级。在较低应变速率下所有奥氏体钢和镍基合金所观察到的高温脆性

大大增加了。这样载荷条件下合金的优化和改进 HTR 模块设计来降低辐照剂量是克服这些问题的工程措施。

8.7.7 结构材料在氦中的腐蚀

许多作者对金属材料在 HTGR 中的氦腐蚀作了评述(Nucl. Technol.,1985;Quadakkers 和 Schuster,1985;Graham,1990)。

对反应堆部件的氦腐蚀观察(如 FSV,桃花谷)很少,在运行温度范围也未发现问题。大多数资料来自模拟 HTGR 环境条件的实验室试验(见表 8-29)。

• p. 163 •

特别是在 900℃以上时的结果很复杂。腐蚀现象及其严重程度受温度、氦的杂质含量(氧化/增碳位)、合金的成分和显微组织、还有热工水力参数(气体速度、缝隙等)的影响。

H_2O,CO,CH_4 及 H_2 等杂质浓度很低时能产生影响,如表面化学层(氧化物、碳化物、氧化物/碳化物的混合物)、内部氧化、增碳或脱碳。这些影响取决于温度以及杂质的相对及绝对分压。

对实验室试验确定的氦标准气氛只能考虑若干问题(见表 8-29)。图 8-48 以 617 合金在高温氦环境中的行为为例,表明了各种腐蚀作用。

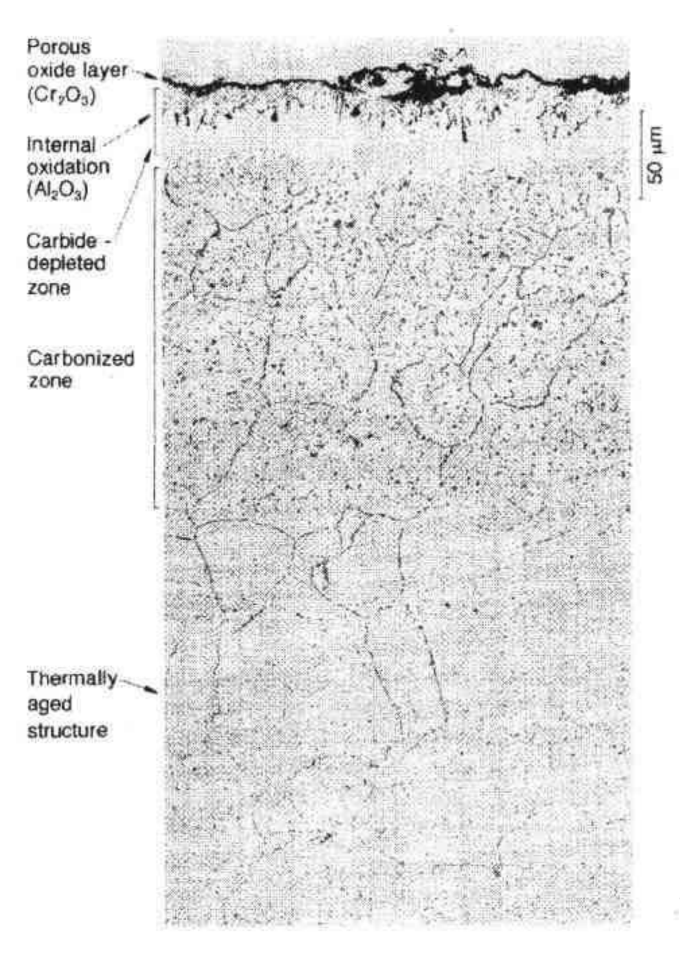


图 8-48 850℃下 HTR 氦中 1580h 后 617 合金的显微组织(Julich 研究中心)

铬基氧化物保护层能够限制增碳。为其形成必须存在足够的氧化位。各种镍基合金在$T>900℃$时一般由抛物线规律形成的氧化层是不同的。通过合金开发计划对617合金作出改进曾是可能的(如见Huchtemann和Schuler,1987)。在$T<900℃$时有足够的相容性,一般观察到一点增碳。随着温度的升高617合金可能脱碳,这大大降低了蠕变强度,但是从增碳到脱碳的转变取决于合金化学成分及气体气氛的细节。

· p. 164 ·

借助于足够高的CO分压可以避免脱碳。基于改进的稳定性图开发了理论模型来解释包括验证实验的各种现象(Quadakkers,1985)。最近日本计划报道了800合金行为方面的发现(Shida和Moroishi,1992)。为了外推到950℃下250000h或更长时间的EOL情况,还必须有一些工作来定量说明腐蚀的影响,如与力学性能(如疲劳)有关的内部氧化。最近Ennis等(1992)报道说有些脱碳没有对薄壁管材的蠕变行为产生有害影响。需要进一步认识所观察到的不同炉次间氧化/增碳上的差别,然而如果气体气氛稳定了合金基体中的碳化物,长时间的性能就不会受到很大的影响,这对高温蠕变强度是很重要的。

应当提及,低温下氮对合金的影响一般很小。由于新鲜金属表面的脱碳,低碳钢的使用限制在约400℃(Graham,1990)。

总结HTGR系统的腐蚀经验,结论是可用下列措施来解决腐蚀问题:

· p. 165 ·

(1) 考虑到金属横截面上的腐蚀区,在设计中引入降低因子。

(2) 控制气体气氛,这意味着控制氧化及增碳位。

(3) 优化合金成分以形成自恢复保护性氧化物作为扩散阻挡层。

(4) 采用保护性涂层。

现在预计还没有对氦气氛作复杂调整的需要。

8.8 研究堆(RR)

许多现在的研究堆是在约30年前建成的(IAEA,1960)。世界上正在运行的这类堆约有150座。研究堆主要是以轻水或重水来慢化和冷却。其中一些采用石墨和氢化锆作为慢化剂;常用铍作为反射层材料。

利用燃料元件间和其周围的间隙放置各种辐照实验的辐照装置、台架及辐照罐。中子注量率范围是$10^{18}-10^{19}$n $m^{-2}\cdot s^{-1}$($E>0.1$MeV)。研究堆提供实用辐照装置例如材料试验方面的资料[如Petten高注量率堆(HFR),Rottger等,(1986)]。

由于反应堆水池的运行温度很低,对结构材料的要求不如LWR那样严格,然而必须保证结构完整性及足够的腐蚀和辐照抗力。用作容器的结构材料是铁素体钢(镀上奥氏体不锈钢)、铝合金及奥氏体不锈钢。容器内部构件如台架主要是用铝合金及奥氏体不锈钢制造。下面介绍这些合金的一些观察结果。

8.8.1 铁素体压力容器的低温脆性

60年代中期美国建造高注量率同位素堆(HFIR)时,参考数据库曾对10^{18}n/cm^2($E>0.1$MeV)的低注量作出铁素体容器脆化很少或者没有的预计。然而1986年在役监测计

划的数据表明延-脆性转变温度的增加超过了设计所取的值。这一脆化也伴随着流变性能的增加。

RPV 主要是用铝脱氧 C-Mn 钢(A212 B)制造,它为淬火回火状态,壳的成形及焊接后最后经去应力处理。运行温度约为 50℃。

监测及研究计划的主要发现一起画在图 8-49 上。它表明 NDT 温度的增加取决于中子注量率。为达到与监测情况类似的脆化,在较高注量率的辐照(ORR 堆)时,要求快中子的注量大 10 倍。在低及高的注量率下,断裂方式(下平台区为穿晶)有类似的特征。

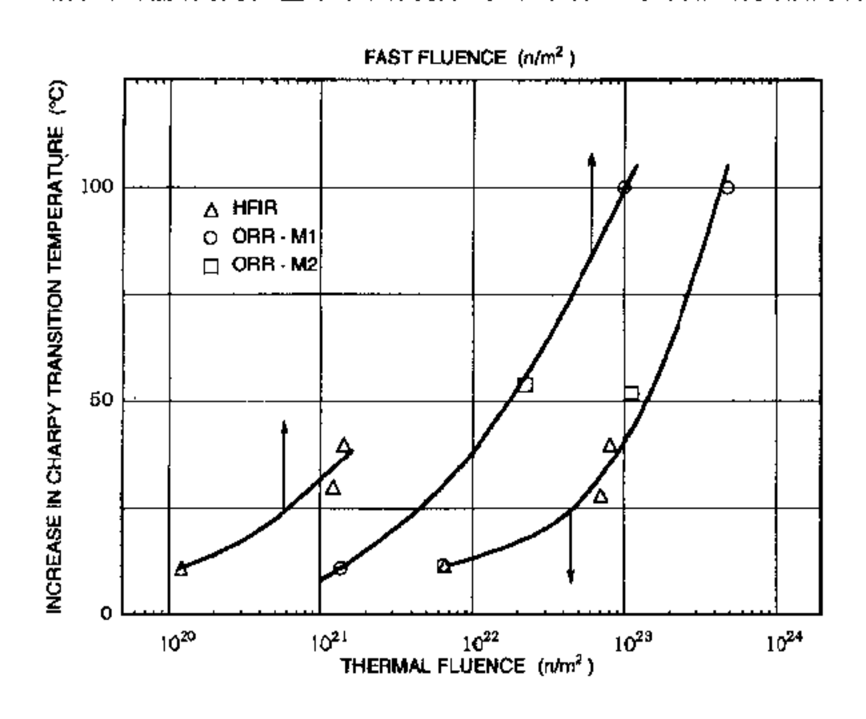


图 8-49　不同中子注量率条件下低温(50℃)辐照后 CVN 转变温度的增加与热中子及快中子注量的关系。ORR-M1,M2:在 ORR 堆中辐照的 212B 合金试样;HFIR:在 HFIR 堆中辐照的试样(Mansur 和 Farrell,1990)

在低及高的注量率辐照下屈服强度的增加($\Delta\sigma_y$)和 DBTT 的移动有直接的联系,表达式如下:

$$\Delta(\mathrm{DBTT}) = C\Delta\sigma_y \tag{8-5}$$

· p. 166 ·

较高温度下的退火使辐照硬化出现回复,回复在 375℃下 1h 后完成,这与来自较高通量辐照的资料相符合。低注量率辐照不改变脆性 HFIR 试样的显微组织(透射电子显微术 TEM 的研究)。用更敏感的方法研究(原子探针场离子显微术 APFIR)表明有"富铜气氛",这可能是铜增强辐照硬化而引起的。

已提出了低注量率及小于 0.1MeV 中子谱相结合的模型(Nanstad 等,1988)。由于与监测试样数据有关,认识注量率影响(较高通量下辐照对脆性的低估)的计划仍在进行之中。

8.8.2 铝合金的行为

许多研究堆中使用铝合金作为容器和高注量率区的内部部件。对于运行工况和产品形状，铝合金满足了部件制造在强度、腐蚀抗力及可加工性方面的最初要求。在 ASME 核法规中可以找到一个专用牌号的设计数据(6061-T6/T651)。

· p. 167 ·

现在 ASTM 6061-T6(AlMgSiCu，一种完全时效硬化的材料，主要由美国计划所研究)和 ASTM5154(大致为 AlMg3.5，主要由欧洲所研究)这两种不同的牌号在有关研究堆辐照条件下的行为可获得更系统的资料。两种类型合金都在约 10^{21} n/cm^2($E>$ 0.1MeV)开始呈现出辐照硬化和延性损失。在较高的注量下不同的研究观察到了很大的差别。在高注量率同位素堆(HFIR)中发现 T6061 的延性损失在高于 10^{21} n/cm^2($E>$ 0.1MeV)时出现了饱和，延伸率约为 8%(Farrell，1983)。在高注量率束堆(HFBR)中观察到了更复杂的行为，Weeks 等(1990)提出主要可能是热中子而不是快中子注量对力学性能产生影响。最后 ASTM 5154 型(AlMg3.5)表明随着辐照的增加延性有降低的趋势，这说明没有饱和作用(Lijbrink 等，1982)。两类合金的数据见图 8-50(Weeks，1990)。

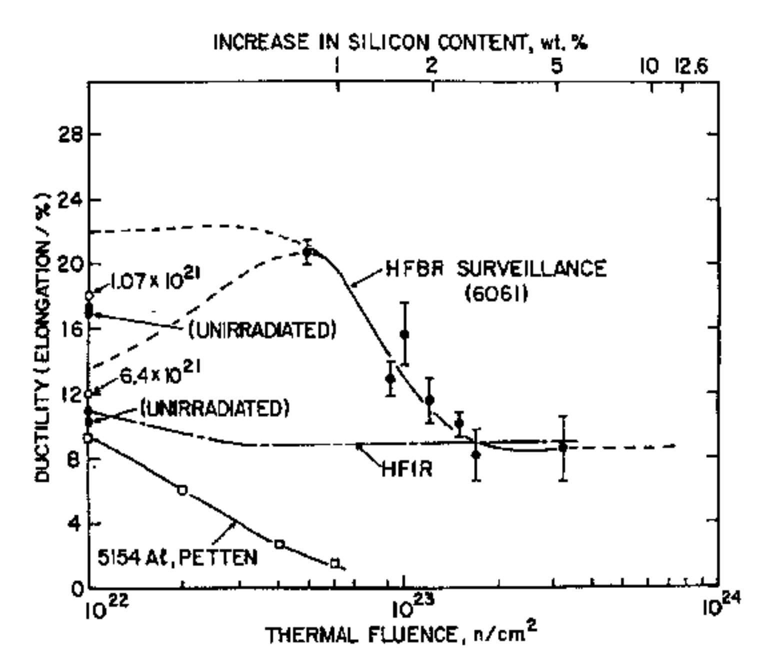


图 8-50 热中子辐照对铝合金延性的影响(Weeks 等，1990)。数据对应于最高束管通量位置处的热中子注量

从这些计划得出结论，延性显著下降的主要原因是辐照诱发 Mg_2Si 的弥散分布。Mg_2Si 来自铝的反应，铝与热中子反应嬗变成硅，然后和固溶型 AlMg3.5 中的镁反应形成细小沉淀。

时效硬化 6061 合金已有 Mg_2Si 沉淀，所以与辐照产生更细小沉淀的 5154 合金相比其敏感性较小。

拉伸试验时观察到了 AlMg3.5 型(Petten 的 HFR 容器)延性的严重降低，但经 $E<$ 0.4MeV 热中子辐照 20 年到 8×10^{26} n/m^2 后仍有足够的韧性。中子反应产生了大约 2%

的硅(De Vries 和 Cundy,1989)。据认为对 HFR 容器进一步运行来说这样的注量水平接近于极限值,于是用类似的材料取代了 AlMg3.5 型容器(Chrysochoides 等,1985)。

研究堆堆芯区域的热中子剂量 $\phi t > 10^{27} n/m^2$。特别对于这样的部件;运行若干年后必须考虑更换。除了延性与韧性损失外,由于额外形成的 Mg_2Si 和空洞所引起的肿胀可能是下一步设计要控制的标准(Farrell,1983)。

8.9 堆外燃料循环部件的结构材料

• p.168 •

下面要描述燃料循环中结构材料的一些问题。所有情况下对结构材料所采用的专门要求都超过了非核标准。

Kessler(1983)讲述了核燃料循环各步骤的技术问题,以及放射性材料最后贮存的选择方案。在一些国家中选择方案的实现也是一个政治舆论问题。

在各类浓缩铀厂中所用结构材料的已发表资料非常有限。在与水中杂质反应后,六氟化铀会形成腐蚀性的氢氟酸,所以要求材料耐腐蚀。许多地方采用了铝合金和不锈钢。对离心技术中以 400—700m/s 的速度运转的转子有特殊的强度要求。对高速度采用了高强度低密度的材料,如铝合金和钛合金,或特殊马氏体合金和碳纤维复合技术(Ehrfeld 和 Ehrfeld,1980)。

乏燃料元件从反应堆取出及在反应堆现场贮存一段时间后,可以暂时贮藏在水池或空冷地下室(干贮藏)中。在衰变热释放后就可对燃料元件进行后处理。代替后处理的另一办法是与中低放废物处理类似,直接把乏燃料永久贮存在贮藏所中。

8.9.1 燃料元件贮存设备的结构材料

停堆后燃料元件将在反应堆现场的贮存设备(一般为水冷或空冷)内保存数年。在这一贮存期内衰变热产生量和辐照水平都降到允许运输和后处理的程度。在贮存设备中,单个燃料元件由含硼量直到 2.5wt%的不锈钢板(厚 2—4mm)所围住(如对 304 型见 ASTM 标准 A887-89)。增加含硼量有增加吸收中子(衰变)的作用,所以就有可能减少在紧凑的燃料贮存设备中燃料元件间的距离。这种硼改性奥氏体不锈钢在水中的腐蚀试验是合格的。由于含硼量的增加引起的制造和焊接问题(低延性、焊接开裂)已经克服了(Bank 等,1989)。

在一些燃料贮存设备中采用含有碳化硼的铝来代替奥氏体不锈钢(英国,Sellafield)。

8.9.2 运输用桶和长期耐蚀包装

借助于特殊用桶或处置容器把燃料元件(或放射性材料)从反应堆现场运到后处理设备或最终贮存处。这种桶或容器必须在所有运输条件(火灾、事故)或长期贮存条件(如岩盐贮藏所)下有结构完整性。已由专门的试验程序对此作了鉴定。

• p.169 •

国内及国际的运输规则和原子能法律对装放射性材料的桶规定了运输及贮存要求(见 Nucl. Energy,1990)。为限制挥发性裂变产物、保护不受中子和 γ 辐射以及防止发生

不受控的核裂变,必须要有结构完整性。由于贮存燃料元件或放射性废物需要大量的桶，经济性问题对桶的设计也很重要。

运输放射性材料的机构对桶和主要结构材料采用了不同的设计概念。奥氏体不锈钢、锻态铁素体合金(法国的 Transnucleaire 合金)以及延性铁铸件都可用作桶的材料。

从材料工艺观点看,一个更有趣例子是德国提出的技术方案,对此介绍如下。球墨铸铁制造的大桶(100 吨,壁厚约 400mm,见图 8-51)已得到许可(Wieser 等,1985)。德国 GNB 在 1976 年左右对"Castor"和"Pollux"提出了用同样的金属桶运输和贮存放射性材料的想法。主要的验证试验是用全尺寸进行的,试验表明在 $T=-40$℃的最低运行温度下,即使从 9m 高处作坠落试验时也不出现脆性断裂。

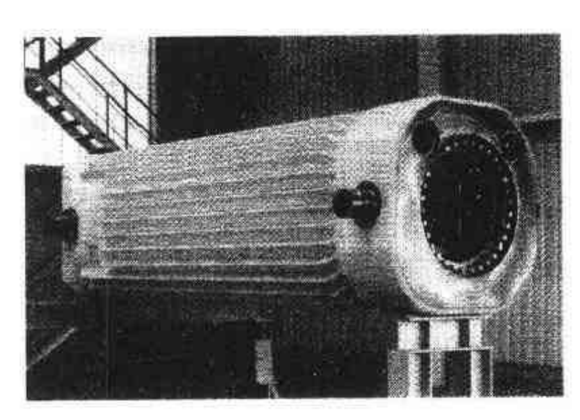


图 8-51 用于乏核燃料运输和贮存的延性铁桶"Castor"(Sappok 和 Heine,1992)

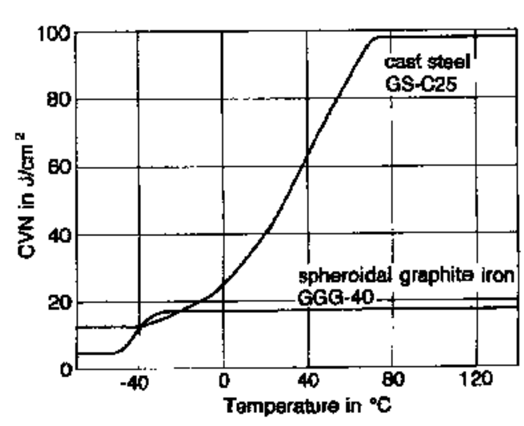


图 8-52 铁素体铸钢与球墨铸铁行为的比较(Motz,1988)

研究了非合金球墨铸铁(GGG-40,德国标准 DIN 1693)特有的有关延性及韧性的力学性能(见如 Motz 的评述,1988)。名义化学成分是(wt%):3.5C/<2.5Si/<0.3Mn/≤0.03P/≤0.01S/≤0.07Mg。

温度低到-100℃时,材料断裂时的总延伸率 $A>16\%$,-60℃下仍为韧性,其 K_{IC}值为 1500Nmm$^{3/2}$(类似于 ASTM533B Cl. 1)。对-60℃及更高的温度必须采用弹塑性断裂测量值。GGG-40 球墨铸铁的缺口冲击行为是低的延脆性转变温度(DBTT),但是上平台能量(CVN≈20J)比锻态或铸态的铁素体钢要低得多(见图 8-52)。这一很特殊的行为与显微组织有关,其组织主要是铁素体并有约 12Vol%的石墨。所以用缺口冲击数据来考虑脆性断裂的危险是不合适的。

• p. 170 •

对玻璃固化高放废物的贮存必须有长期耐蚀的包装,以便能在长达数世纪时间内包容住放射性核素。各类设想和材料都正在考虑,仍在进行额定及非额定环境条件下(如岩盐贮藏所)特殊要求的验证计划。正在发展各种材料设计概念:耐蚀容器概念(钝化腐蚀合金)以及腐蚀裕度概念(Smailos 等,1992)。陶瓷牌号(瓷制品型)、钛合金(Ti99.8 品-Pd)、镍基合金(601 合金,Hastelloy)以及细晶铁素体钢都正在考虑。钝化腐蚀钛合金的腐蚀效应可以忽略不计,具有足够腐蚀裕度而使设计寿命达 300 年左右的铁素体钢看来是可行的。

每个国家的每一贮藏所都必须规定有关腐蚀的环境条件。不良条件如缝隙腐蚀、氯化物水的状况等，对于最终选择奥氏体不锈钢（304L 的高含钼量牌号）还是镍基合金（如 825 合金）可能也是重要的（McCright 等，1984）。

8.9.3 乏燃料后处理厂的结构材料

在后处理厂，乏燃料是用直到沸点温度的不同浓度硝酸溶液来处理的。在乏燃料组件溶解后，未溶产物仍然与硝酸溶液中的铀、钚及裂变产物混在一起。在整个后处理过程中都必须分离、浓缩所有这些元素，使之与其它溶剂相结合并贮存起来。

一般而言，后处理厂是带有高放射性设备的化工厂，所以要谨慎并有安全要求。在法国（Marcoule，La Hague）和英国（Sellafield）后处理厂已运行了 30 多年。由于政治原因，德国的工厂（WAK）最近已经关闭，在 Wackersdorf 的后处理厂工程（WAW）也已停止。

Chauvre 等（1986）和 Shaw（1990）对后处理厂的建造材料作了评述。表 8-33 给出了法国工厂所用的特殊奥氏体材料。在 Sellafield 厂用了类似的材料。德国 WAW 工程的参考材料也是优化型的 304L（Leistikov 等，1989）。

表 8-33 法国后处理厂所用的奥氏体不锈钢（Chauvre 等，1986）

牌号[a]	元素（wt%）									
	C (max)	Cr	Ni	Si (max)	S (max)	P (max)	Mo (max)	Mn (max)	N (max)	Nb
Z2CN 18.10 (304L)	0.03	18	10	1.0	0.02	0.03				
Z2CND 17.12 (316L)	0.03	17	12	1.0	0.02	0.03	2－2.5			
Z2CND 25.20 (310L)	0.015	24－26	19－22	0.25	0.005	0.025	0.5	2		合金元素
Z1CNS 17.15	0.015	16.5－18.5	13.5－15	3.8－4.5	0.005	0.025	0.5	2	0.035	合金元素

a AFNOR 牌号；( )括号中为等效的 AISI 牌号

在后处理厂运行条件下，奥氏体不锈钢腐蚀性能的详细情况取决于钢的冶金状况、酸溶液的氧化还原性能以及其"纯度"。奥氏体钢在硝酸介质中，主要由于生成氧化铬保护膜一般都钝化了。在高浓度或接近沸点状态的硝酸这样的过氧化介质中，钝化（保护）层溶解而出现了加速晶间腐蚀。为避免在污染的硝酸中各种方式的腐蚀，对奥氏体钢作了优化处理。

低杂质含量的 304 型超低碳牌号（Z2CN1810）能用于直到沸点温度的中等酸浓度。低温较高浓度时采用了超低碳 1715CrNi 型；较高温度下必须用 2520CrNi 型。两种牌号都对卤素杂质敏感。对于这样的环境条件必须用特殊牌号的 27Cr-31Ni-3.5Mo-1Cu。对更加恶劣的条件必须用特殊牌号的锆合金及钛合金，但其应用也受到一些限制。使用 316LC 型这样的含钼牌号是不利的，其应月只限于特殊场合。

• p. 171 •

焊接部件中高碳牌号敏化材料呈现了严重的晶间腐蚀。特殊的腐蚀现象在钛稳定的钢（焊区的刀状腐蚀）以及高硫化物含量的标准牌号（"端部晶粒腐蚀"）中观察到了。

总之，对各种牌号材料的应用限制作了研究和试验。还报道说，制造时的质量保证、部件的制造规则和为限制临界材料参数的过程控制等，对于部件的结构完整性都是很重要的。

8.10 鸣　谢

作者要感谢 Interatom 公司，作者在这里从具有挑战性的工作中获得了经验，这些工作涉及到本卷大多数技术领域的材料工艺问题。作者感谢 Interatom 及西门子/KWU 材料和化学部主任 Paetz 博士和 Tenckhoff 教授对本工作的支持。

作者对所有参与手稿准备工作的人表示感谢。十分感谢许多同事提供了最近的论文。特别要感谢的是 NNC 的 B. Boler，他提供了 Magnox/AGR 材料的全部资料。还要感谢英国 AEA 的 C. Picker，D. Tice，D. Druce 和 T. Little。感谢法国 CEA 的 A. Tavassoli 等、Framatome 的 M. Gelpi 和 EdF 的 P. Saint-Paul，他们提供了最新的技术论文和帮助。作者还要感谢 KFA Jülich 的 F. Schubert 和 H. Ennis 的论文。

• p. 172 •

作者感谢西门子公司的同事 M. Erve、Leitz，Maussner，Garzarolli，Schmidt，Wieling 和 Kilian，他们提供了资料并对手稿提出了宝贵意见。

感谢 Interatom 的 H. Breitling，E. teHeesen，H. Bergmann 和 H. Huthmann，他们大力支持了手稿的准备工作。还要感谢 D. Ruttkowski 在数字方面的帮助。特别感谢 Jung 夫人及她领导的小组打印了手稿。

8.11 参考文献

Adam, E. R., Glass, D., Harrison, J. (1988), in: *Proc. LIMET 88, 4th Conf. on Liquid Metal Engineering and Technology*, Avignon. Paris: SFEN.

AESJ (1991), *Proc. Int. Conf. on Fast Reactors and Related Fuel Cycles*, Kyoto. Tokyo: Atomic Energy Society of Japan.

Airey, G. P. (1987), in: *Proc. 3rd Int. Symp. on the Environmental Degradation of Materials*: Theuss, G. J., Weeks, J. R. (Eds.). Warrendale, PA: The Metallurgical Society, p. 755.

Airey, G. P., McIntyre, P., Neuman, J. F. (1990), in: *Proc. 2nd Int. Symp. on Material Investigations for PWRs*, Fontevraud II. Paris: SFEN, p. 408.

Amey, M. D. H., Johnson, P. A. V. (1990), *Nucl. Eur. Worldscan 5–6*, 34.

Andresen, P. L. (1991), *Corrosion 47*, 917–937.

Andresen, P. L., Ford, F. P. (1988), *Mater. Sci. Eng. A103*, 167–183.

Andresen, P. L., Ford, F. P. (1992), *ASME PVP 241*, 11.

Ashmore, C. B. (1988), *Corrosion 44*, 334–344.

Ashmore, C. B. (1991), *Br. Corros. J. 26*, 135–148.

ASM (1989), *Proc. 2nd Int. Conf. Trends in Welding Research*, Gatlinburgh. Metals Park, OH: ASM.

ASTM (1973), *Special Technical Publication STP 522*. Philadelphia, PA: ASTM.

ASTM (1982), *Special Technical Publication STP 770*. Philadelphia, PA: ASTM.

ASTM (1988), *Special Technical Publication STP 942*. Philadelphia, PA: ASTM.

ASTM (1989), *Special Technical Publication STP 1023*. Philadelphia, PA: ASTM.

Bank, J., Bokelmann, R., Hohn, G., Valentine, F. (1989), in: *Proc. INMM-30, 1989, Annual Meeting of the Institute for Nuclear Materials Management, INMM*, Orlando, FL. Northbrook, IL: INMM.

Bartolomé, G., Wellelein, R., Senski, G. (1993), *Proc. SMIRT-12*, Stuttgart. Paper GF 08/2, to be published.

Baust, E. (1984), *Nucl. Eng. Des. 78*, 109–117.

Beavers, J. A., Agrawal, A. K. (1987), in: *Proc. 3rd Int. Symp. on the Environmental Degradation of Materials*: Theuss, G. J., Weeks, J. R. (Eds.). Warrendale, PA: The Metallurgical Society, pp. 39–45.

Behal, V. G., Melilli, A. S. (Eds.) (1982), *ASTM Special Technical Publication STP 756, Stainless Steel Castings*. Philadelphia, PA: ASTM.

Bensussan, P., Piques, R., Pineau, A. (1989), *ASTM Special Technical Publication STP 995*. Philadelphia, PA: ASTM, pp. 27–54.

Berge, P. (1977), *Mater. Tech. (Paris)* 493–510.

Berge, P. (1987), in: *Proc. 3rd Int. Symp. on the Environmental Degradation of Materials*: Theuss, G. J., Weeks, J. R. (Eds.). Warrendale, PA: The Metallurgical Society, p. 49.

Berge, P., de Keroulas, F. (1989), in: *Proc. 4th Int. Symp. on the Environmental Degradation of Materials*: Cubicciotti, D. (Ed.). Houston: National Association of Corrosion Engineers (NACE).

Berge, P., Donati, J. R. (1981), *Nucl. Technol. 55*, 88–104.

Blauel, J. G., Schwalbe, K.-H. (Eds.) (1991), *ESIS/EGF Publication 9, Defect Assessment in Components – Fundamentals and Applications*. London: Mechanical Engineering Publications.

BNES (1982), *Proc. BNES Conf. on Gas-Cooled Reactors Today*. London: BNES.

Bocek, M., Armas, A., Piel, D. (1983), *J. Nucl. Mater. 115*, 159–168.

Bogie, K. D., Alexander, D., Kirk, R. (1992), *Int. J. Pressure Vessels Piping 50*, 161–178.

Bonnet, S., Bourgoin, J., Champredonde, J., Guttmann, D. M. (1990), *Mater. Sci. Technol. 6*, 221.

Borgstedt, H. U. (Ed.) (1991), IAEA Specialists Meeting IWGFR-84, KFK 4935. Karlsruhe, F.R.G.: Kernforschungszentrum Karlsruhe.

Borgstedt, H. U., Huthmann, H. (1991), *J. Nucl. Mater. 183*, 127.

Borgstedt, H. U., Mathews, C. K. (1987), *Applied Chemistry of the Alkali Metals*. London: Plenum.

Bouecke, R. (1990), in: *Proc. CNS-COG Steam Generator and Heat Exchanger Conf.* Toronto, Canada: Canadian Nuclear Society.

Bouecke, R., Odar, S., Stellwag, B. (1989), *Siemens Service Report No. 11*. Erlangen, FRG: Siemens.

Breitbach, G., Schubert, F., Nickel, H. (1989), in: *Jülich Conf. 71*. Jülich, F.R.G.: Kernforschungsanlage Jülich.

Breitling, H. (1992), Siemens/KWU, unpublished.

Breuer, H. J., te Heesen, E., Breitling H, Grosser, E.D. (1983), in: *Proc. Snowbird Conf., Top. Conf. on Ferritic Alloys for Use in Nuclear Energy Technology*: Davis, J. W., Michel, D. J. (Eds.). New York: AIME.

Bruemmer, S. M. (1990), *Corrosion 46*, 698–709.

Buswell, J. T., Jones, R. B. (1993), *Effects of Radiation on Materials*, 16th Int. Symp., ASTM STP 1175: Kumar, A. S., Gelles, D. S., Nanstad, R. K. (Eds.). Philadelphia, PA: ASTM.

Cameron, P. J., Walters, J. (1981), *Nucl. Technol. 55*, 151–162.

Carlson, P. A., Kratzer, W. K. (1976), *Nucl. Technol. 28*, 383.

Chauvre, M., Decours, M., Demay, H., Pelras, M., Simonnet, M. (1986), *Nucl. Eur. 2*, 19.

Cheadle, B. A., Coleman, C. E., Ambler, J. (1987), *ASTM Special Technical Publication STP 939*. Philadelphia, PA: ASTM, pp. 224–240.

Chievers, T. C., Low, M. B. (1982), in: *Proc. BNES Conf. on Gas-Cooled Reactors Today*, Vol. 1. London: BNES, p. 197.

Chopra, O. K. (1992), *NUREG/CR-4744*, 5, No. 2. Washington, DC: U.S. Nuclear Regulatory Commission.

Choudhary, B. K., Rao, B. S., Mannan, S. L. (1991), *Mater. Sci. Eng. A148*, 267–278.

Chrysochoides, N. G., Cundy, M. R., von der Hardt, P., Husmann, K., Svanenburg, R., Tas, A. (1985), *EUR 10194 EN*. Luxembourg: Commission of the European Communities.
Chung, H. M. (1992), *Int. J. Pressure Vessels Piping 50*, 179.
Clarke, M. A. (1990), *Steel Times 218, March*, 161–163.
Clausmeyer, H., Hantsch, H. (1988), *Proc. 6th Int. Conf. on Pressure Vessel Technology (ICPVT 1988)*, Peking: Cengdian, L., Nichols, R. W. (Eds.). Oxford: Pergamon.
Clayton, A. M. (1988), Institute of Mechanical Engineers Seminar, Nov. 1988, Risley, U.K.
Coleman, C. E. et al. (1989), *ASTM Special Technical Publication STP 1023*. Philadelphia, PA: ASTM, pp. 35–49.
Comley, G. C. W. (1985), *Prog. Nucl. Energy 16*, No. 1, pp. 41–72.
Cooper, M. H. (1983), in: *Proc. ASM Conf. on Materials for Nuclear Energy*. Materials Park, OH: ASM.
Corum, J. M., Blass, J. J. (1991), ASME, PVP, Vol. 217, 147.
Couriou, H., Grall, L., Legall, Y., Vettier, S. (1960), in: *Trans. 3rd Saclay Metallurgy Symp. on Corrosion*. Amsterdam: North-Holland, p. 161.
Cragnolino, C. (1988), in: *Proc. 3rd Int. Symp. on the Environmental Degradation of Materials*: Theuss, G. J., Weeks, J. R. (Eds.). Warrendale, PA: The Metallurgical Society, pp. 397–406.
David, W., Schleithoff, K., Schmitz, F (1988), *Materialwiss. Werkstofftech. 19*, 43–50 and 95–104.
David, W., Schleithoff, K., Schmitz, F., Ewald, J. (1990), in: *Proc. 4th Conf. on High Temperature Materials for Power Engineering*, Liège, Sept. 1990. Dordrecht: Kluwer.
Debray, W., Stieding, L. (1972), in: *Proc. Inco Power Conf., Lausanne*. International Nickel Corp.
De Keroulas, F., Lunven, L. (1990), in: *Proc. 2nd Int. Symp. on Material Investigations for PWRs*, Fontevraud II. Paris: SFEN, p. 206.
De Vries, M. I., Cundy, M. R. (1989), *Proc. Int. Symp. on Research Reactor Safety, Operation and Modifications*. Chalk River, Ontario, Canada, *IAEA-SM-310/69*. AECL-9926, Vol. 1, p. 924.
Dhooge, A., Vinckier, A. (1992), *Weld. World 30* (3/4), 44–71.
Dietz, W., Honneff, H. (1987). Interatom, unpublished data.
Dietz, W., Weber H., Wild, E. (1974), *IAEA-SM-173*. Vienna: IAEA, p. VII/18.
Donati, J. R., Guttmann, M., Roullon, Y., Saint-Paul, P. (1987), in: *Proc. 3rd Int. Symp. on the Environmental Degradation of Materials*: Theuss, G. J., Weeks, J. R. (Eds.). Warrendale, PA: The Metallurgical Society, p. 755.
Druce, S. G., Edwards, B. C. (1980), *Nucl. Energy 19*, 347–360.
Druce, S. G., Gage, G., Jordan, G. R., Hudson, J. A. (1985), in: *Proc. 8th Int. Conf. on Structural Mechanics in Reactor Technology (SMIRT 8)*: Stalpaert, J. (Ed.). Amsterdam: North-Holland, p. 401.
EGF (1990), *Recommendation P1-90*. Delft, NL: EGF/ESIS.
Ehrfeld, W., Ehrfeld, H. (1980), in: *Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Uran Ergänzungsband*, Teil A2. Gmelin-Institut (Ed.). Berlin: Springer.
Ellison, E. G., Musicco, G. G., Pineau, A. (1988), *EUR 11728/I EN*. Luxembourg: Commission of the European Communities.
Ennis, P. J., Quadakkers, W., Schuster, H. (1992), *Mater. Sci. Technol. 8*, 78.
EPRI (1982), *Report NP-2429-LD*. Palo Alto, CA: Electric Power Research Institute.
EPRI (1989a), Proc. 1989 EPRI Alloy 690 Workshop, *Spec. Rep. EPRI NP-6750-M*. Palo Alto, CA: Electric Power Research Institute.
EPRI (1989b), *Special Report NP 6737*. Palo Alto, CA: Electric Power Research Institute.
Erve, M. (1990), *Kerntechnik 55*, 329–334.
Erve, M., Papouschek, F., Fischer, K., Maidorn, C. (1988), *Nucl. Eng. Des. 108*, 487–495.
Farrell, K. (1983), in: *Proc. BNES Conf. on Dimensional Stability and Mechanical Behaviour of Metals and Alloys*. London: BNES, Paper p. 11.
Fidleris, M. (1988), *J. Nucl. Mater. 159*, 22.
Field, G. J., Dunn, J. T., Cheadle, B. A. (1985), *Can. Metall. Q. 24*, 181.
Fields, G. F. (1988), *J. Nucl. Mater. 159*, 3.
Fisher, S. B., Buswell, J. T. (1987), *Int. J. Pressure Vessels Piping 27*, 91–135.
Fleck, R., Holt, R. A., Perovic, V., Tadros, J. (1988), *J. Nucl. Mater. 159*, 75–85.
Flewitt, P. E., Williams, G. H., Wright, M. B. (1993), *Mater. Sci. Technol. 9*, 75–82.
Friedrich, B. G. (1989), *Kerntechnik 54*, 109 113.
Garzarolli, F. (1990), in: *Proc. 9th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry*, Kobe, Japan: Euken, C. M., Garde, A. M. (Eds.). Philadelphia, PA: ASTM.
Garzarolli, F., Alter, D., Dewes, P., Nelson, J. L. (1988), in: *Proc. 3rd Int. Symp. on the Environmental Degradation of Materials*: Theuss, G. J., Weeks, J. R. (Eds.). Warrendale, PA: The Metallurgical Society, p. 657.
Gonzales, F., King, P. J. (1990), in: *Proc. 2nd Int. Symp. on Material Investigations for PWRs*, Fontevraud II. Paris: SFEN, p. 389.
Graham, L. W. (1990), *J. Nucl. Mater. 171*, 76–83.
Gregory, C. V. (1992), *Nucl. Energy 31*, 173–183.
Griffith, S. M. (1989), *ASTM Specific Technical Publication STP 1023*. Philadelphia, PA: ASTM.
Grove, C. A., Petzold, L. D. (1985), *J. Mater. Energy Syst. 7*, 147.
Gyorey, G. L., Hardy, R. W., Magee, P. M. (1992), *Nucl. Eng. Design 137*, 181–189.
Haninen, H. (1988), in: *Proc. 3rd Int. Symp. on the Environmental Degradation of Materials*: Theuss, G. J., Weeks, J. R. (Eds.). Warrendale, PA: The Metallurgical Society, p. 77.
Harth, R., Jansing,. W., Teubner, H. (1990), *Nucl. Eng. Des. 121*, 178–182.

Heitmann, H. G. (1986), *Praxis der Kraftwerkschemie*. Essen: Vulkan-Verlag. (Translation 1992, Boca Raton, FL: CRC Press.)
Hickling, J. (1978), in: *Proc. 4th MPA Seminar*: Kußmaul, K. (Ed.). Stuttgart: Staatliche Materialprüfanstalt (MPA), Universität Stuttgart.
Hickling, J. (1990), in: *Proc IAEA Specialist Meeting on Subcritical Crack Growth*, Moscow, ANL-90/22, *NUREG/CP 0112*: Cullen, W. C. (Ed.). Argonne, IL: ANL.
Hickling, J., Blind, D. (1986), *Nucl. Eng. Des. 91*, 305–330.
Higutschi, M., Iludi, K. (1988), in: *Proc. 6th Int. Conf. on Pressure Vessel Technology (ICPVT 1988)*, Peking: Cengdian, L., Nichols, R. W. (Eds.). Oxford: Pergamon, p. 1157.
Hippsley, C. A., Druce, S. G. (1990), in: *Environmentally Assisted Fatigue, EGF 7*: Scott, P. (Ed.). London: Mechanical Engineering Publ., pp. 223–240.
Hochstein, F., Austel, W., Maidorn, C. (1984), *Nucl. Eng. Des. 81*, 185–192.
Hofmann, P. J., Friedrich, B. C. (1988), *EPRI NP-5874*. Palo Alto, CA: Electric Power Resarch Institute.
Hollstein,T. (1985), *Z. Werkstofftechnik 16*, 223–228.
Huchtemann, B., Schüler, P. (1987), *Mater. Sci. Eng. 87*, 197–203.
Huthmann, H., Gossmann, O., Samuel, K. G. (1989), *Interatom Report 55.09599*, unpublished.
IAEA (1960), *Directory of Nuclear Reactors*. Vienna: IAEA.
IAEA (1983), Specialist Meeting IWGFR-49. Chester, U. K.
IAEA (1989), *Directory of Nuclear Reactors*. Vienna: IAEA.
IAEA (1990), *Proc. IAEA Specialist Meeting on Subcritical Crack Growth*, Moscow, *NUREG/CP 0112*. Vienna: IAEA
ICPVT (1988), *Proc. 6th Int. Conf. on Pressure Vessel Technology*, Peking: Cengdian, L., Nichols, R. W. (Eds.). Oxford: Pergamon.
Iino, Y. (1986), *Bull. Jpn. Soc. Mech. Eng. 29*, 248.
Int. J. Pressure Vessels Piping (1992) *50*, special issue. Aging of Materials and Lifetime Assessment.
Int. Seminar Fract. Austenitic Components (1991), Saclay, France. CEA preprints, to be published in a special issue of *Int. J. Pressure Vessels Piping*.
Jacobs, A. J. (1988), in: *Proc. 3rd Int. Symp. on the Environmental Degradation of Materials*: Theuss, G. J., Weeks, J. R. (Eds.). Warrendale, PA: The Metallurgical Society, p. 673.
Jaske, C. E., Shah, U. N. (1987), in: *Proc. 3rd Int. Symp. on the Environmental Degradation of Materials*: Theuss, G. J., Weeks, J. R. (Eds.). Warrendale, PA: The Metallurgical Society, p. 3–66.
Jones, R. L., Nelson, J. L. (1990), *Nucl. Eng. Design 124*, 33–42.
Johnson, M. (1986), *J. Mater. Energy Syst. 8*, 27–37.
Judd, A. M. (1981), *Fast Breeder Reactors*. Oxford: Pergamon.
Kastner, W., Erve, M., Heuzel, N., Stellwag, B. (1990), *Nucl. Eng. Des. 119*, 431–438.
Kessler, G. (1983), *Nuclear Fission Reactors*. Berlin. Springer.
Kilian, R., Wieling, N., Stieding, L. (1991), *Werkst. Korros. 42*, 490–496
Knödler, D. (1980), *QZ (2)*, 55–60.
Kussmaul, K. (1984), *Nucl. Eng. Int. 29* (Dec.), 41.
Kussmaul, K., Föhl, J., Weissenberg, T. (1989), *ASTM STP 1011*, Vol. 3. Philadelphia, PA: ASTM.
Laue, H., Bauermeister, M. (1989), 3rd Int. Post-SMIRT Seminar, Anaheim, CA.
LCF (1992), *Proc. 3rd Int. Conf. on Low Cycle Fatigue and Elasto-Plastic Behaviour of Materials* (LCF3) DVM, Berlin: Rie, K. T. (Ed.). London: Elsevier Applied Science.
Leistikow, S., Kraft, K., Schanz, G. (1989), *IAEA-TC-703*. Vienna: IAEA.
Leitz, C. (1987), *Kerntechnik 51*, 256–258.
Leitz, C. (1991), Siemens/KWU, unpublished.
Leitz, C., Koban, J. (1989), *ASTM Special Technical Publication STP 1011*. Philadelphia, PA: ASTM.
Lenz, E., Wieling, N. (1986), *Nucl. Eng. Des. 91*, 331–344.
Lidbury, D. P. G, Morland, E. (1987), *Int. J. Pressure Vessels Piping 29*, 343–428
Lijbrink E., van Grot, H. J., Dekker, F., van Witzenburg, W. (1982), *ASTM Special Technical Publication STP 782*. Philadelphia, PA: ASTM, pp. 765–778.
LIMET (1988), *Proc. 4th Conf. on Liquid Metal Engineering and Technology (LIMET 88)*, Avignon. Paris: SFEN.
Lin, J. Y., Lai, E. E., Lai, H. C., Lin, D. (1992), *Int. J. Pressure Vessels Piping 50*, 273–289.
Lovell, A. J. (1968), *ANS Trans. 11*, 482.
Lungberg, L. G., Jansson, C., Cubicciotti,D. (1987), in: *Proc. 3rd Int. Symp. on the Environmental Degradation of Materials*: Theuss, G. J., Weeks, J. R. (Eds.). Warrendale, PA: The Metallurgical Society.
Mager, T. R. (1990), *Nucl. Eng. Des. 124*, 43–51.
Mansur, L. K., Farrell, K. (1990), *J. Nucl. Mater. 170*, 236–245.
Marshall, P. (1984), *Austenitic Stainless Steels*. New York: Elsevier
Masumoto, I., Wingaraja, S., Shimoda, T., Yamada, S. (1983), *Trans. Jpn. Weld. Soc.* 14 (1), 2–7.
Matteazzi, S., Bernasconi, G., Piatti G., Boermann, D. (1981), in: *Proc. 6th Int. Conf. on Structural Mechanics in Reactor Technology (SMIRT 6)*. Amsterdam: North-Holland.
Maussner, H. (1991), Siemens, unpublished.
McCright, R., D., Weiss, H., Juhas, M. C., Logan, R. W. (1984), in: *Proc. Corrosion 84, Int. Corrosion Forum*. Houston: NACE, Paper 184.
Miannay, D., Dussarte, D., Soulat, P. (1990), *ASTM Special Technical Publication STP 1046*. Philadelphia, PA: ASTM, pp. 284–304.
Middleton, C. J., Metcalfe, E. (1990), *Steam Plant for 1990s*, Proc. Inst. Mech. Eng. Int. Conf., April. London: Inst. Mech. Eng.
Miglin, B. P., Sarver, J. M., Paine, J. P. (1990), in: *Proc. 2nd Int. Symp. on Material Investigations for PWRs*, Fontevraud II. Paris: SFEN.

Mills, W. J. (1988a), *Nucl. Technol. 82*, 290.
Mills, W. J. (1988b), *Eng. Fract., Mech. 30(4)*, 469–492.
Motz, J. M. (1988), *Giessereiforschung 40 (4)*, 117–128.
Mummert, K. (1992), in: *Proc. 18th MPA Seminar*: Kußmaul, K. (Ed.). Stuttgart: Staatliche Materialprüfanstalt (MPA), Universität Stuttgart.
Nakazawa, T. (1988), in: *Proc. Int. Conf. on High-Nitrogen Steels (HNS 88)*, Lille, France: Foct, J., Hendry, A. (Eds.). London: Institute of Metals.
Nanstad, R. K., Farell, K., Braski, D. N., Corwin, W. R. (1988), *J. Nucl. Mater. 158*, 1–6.
Nickel, H. (1986), *Atomwirtschaft, March*, 132–136.
Nickel, H. (1990), *Nucl. Eng. Des. 121*, 183–192.
Nickel, H., Schubert, F., Schuster, H. (1984), *Nucl. Eng. Des. 78*, 251–265.
Nieder, R. (1989), in: *Proc. 5th BNES Conf. on Water Chemistry of the Nuclear Reactor System*. London: BNES, p. 235.
Norring, K. (1990), in: *Proc. 2nd Int. Symp. on Material Investigations for PWRs*, Fontevraud II. Paris: SFEN, p. 243.
Nucl. Energy (1990), special issue (No. 5).
Nucl. Europe (1986), No. 2, 28–31.
Nucl. Technol (1984) *66*, special issue for HTGRs.
Odette, G. R., Griesbach, T. G. (1989), *ASTM Special Technical Publication STP 1011*. Philadelphia, PA: ASTM, pp. 174–187.
O'Donnel, I. J., Huthmann, H., Tavassoli, A. A. (1991), in: *Proc. Int. Seminar on Fracture in Austenitic Components*, Saclay, France. CEA, preprints, to be published in a special issue of *Int. J. Pressure Vessels Piping*.
O'Donnell, B. et al. (1992), *ASME PVP 238*, 157.
Oeynhausen, H., Roettger, G., Ewald, G., Schleithoff, K., Termuelen, H. (1987), in: *Proc. American Power Conference*, Chicago, IL: Illinois Inst. of Technology.
Orlov, V. V., Adamov, E. D. (1991), *Nucl. Eur. Worldscan 3–4*, 42.
Pachur, J. (1988), *J. Nucl. Mater. 160*, 24–33.
Paine, J. P. N. (1990), in: *Proc. 2nd Int. Symp. on Material Investigations for PWRs*, Fontevraud II. Paris: SFEN, p. 197.
Picker, C. (1992), *Nucl. Energy 31*, 207–219.
Pumphrey, P. H., Smith, G., Prager, M. (1990), *Mater. Sci. Technol. 6*, 209.
Quadakkers, W. (1985), *Werkst. Korros. 36*, 335.
Quadakkers, W., Schuster, H. (1985), *Werkst. Korros. 36*, 141.
Rao, K. B. S., Meurer, H. P., Schuster, H. (1988), *Mater. Sci. Eng. A104*, 37–51.
Riedel, H. (1987), *Fracture at High Temperatures*. Berlin: Springer.
Riess, R., Odar, S. (1991), *Nucl. Eng. Int. 36 (Jan.)*, 33.
Robertson, C. M., Trevillion, E. A., Thorley, A. (1988), in: *Proc. Symp. on Energy Production Processes*. London: Institution of Chemical Engineers.
Robin, M., Grandrey, K. (1988), publications on manufacturing development for PWRs, Framatome, Paris.
Rödig, M., Schubert, F., Nickel, H., Pfaffelhuber, M. (1991), in: *Proc. 11th Conf. on Structural Mechanics in Reactor Technology (SMIRT 11)*, Vol. L: Shibita, H. (Ed.). Tokyo: Maruzen.
Rödig, M., Huthmann, H., Hartnagel, W. (1992), *Mater. High. Temp. 10*, 268–274.
Röttger, H., von der Hardt, P., Voorbraek, W. P., Tas, A. (1986), *EUR 5700 EN*, Luxembourg: Commission of the European Communities.
Roos, E., Demler, T., Eisele, U., Gillot, R. (1990), in: *Proc. 16th MPA Seminar*: Kußmaul, K. (Ed.). Stuttgart: Staatliche Materialprüfanstalt (MPA), Universität Stuttgart.
Rosborg, B. (1989), *A Working Party Report on Corrosion in the Nuclear Industry, Met. A. 9101-72-0038*. London: The Institute of Metals.
Ross-Ross, P. A., Fidleris, V. (1973), in: *Proc. Int. Conf. on Creep and Fatigue in Elevated Temperature Applications*. Philadelphia.
Rowlands, P. C., Garrett, J. C., Popple, L. A., Whittaker, A., Hoaksey, A. (1986), *Nucl. Energy 25*, 267–275.
Sappok, M., Heine, H. J. (1992), *Foundry Manage. Technol., March*, 31.
Saxena, A. (1991), *Eng. Fract. Mech. 40*, 721–736.
Schleithoff, K., Schmitz, F. (1989), *VGB Kraftwerkstechnik 69*, 7–15.
Schmidt, J., Papouschek, F., Pellkofer, D., Hantsch, H., Million, K., Zimmermann, H. (1987), in: *Proc. Int. Conf. in Sarajevo*. Sarajevo: "Engergoinvest", pp. 43–50.
Schneider, K., Tolksdorf, E., Gnirß, G. (1988), in: *Proc. 14th MPA Seminar*, Vol. 2: Kußmaul, K. (Ed.). Stuttgart: Staatliche Materialprüfanstalt (MPA). Universität Stuttgart.
Schubert, F. (1990), *Jül-2375*. Jülich: Forschungszentrum Jülich, F.R.G.
Schulz, H., Wenk, W., Werner, H. (1990), in: *Proc. 16th MPA Seminar*: Kußmaul, K. (Ed.). Stuttgart: Staatliche Materialprüfanstalt (MPA), Universität Stuttgart.
Schwalbe, K. H., Neale, B. K., Ingham, T. (1988), *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct. 11*, 409 (EGF procedure EGF P1-87D).
Scott, P. M.,Tice, D. R. (1990), *Nucl. Eng. Des. 119*, 399–413.
Setz, W. et al. (1993), in: *Proc. SMIRT-12*, Stuttgart: Kußmaul, K. (Ed.), Paper GF10/1, to be published.
Shah, V. N., MacDonald, P. E. (Eds.) (1993), *Aging and Life Extension of Major Light Water Reactor Components*. Amsterdam: Elsevier.
Shah, V. N., Server, W. L., Odette, G. R., Amar, A. S. (1989), *ASTM Special Technical Publication STP 1011*. Philadelphia, PA: ASTM.
Shaw, R. D. (1990), *Br. Corros. J. 25*, 92–107.
Shida, Y., Moroishi, T. (1992), *Corrosion Sci. 33*, 221–224.
Simpson, L. A., Coleman, C. E. (1990), in: *Proc. 16th MPA Seminar*: Kußmaul, K. (Ed.). Stuttgart:

Staatliche Materialprüfanstalt (MPA), Universität Stuttgart.
Simpson, N. M., Martin, J. T. (1983), in: *Proc. ASM Conf. on Materials for Nuclear Energy*. Materials Park, OH: ASM Int., p. 130.
Smailos, E., Schwarzkopf, W., Storch, R. (1992), in: *Proc. 12th Scandinavian Corrosion Congress and Eurocorr '92*, Vol. II. Stockholm: Swedish Corrosion Institute, pp. 327–338.
SMIRT 8 (1985), *Trans. 8th Int. Conf. on Structural Mechanics in Reactor Technology*, Vol. C/D, Papers of Session D6. Amsterdam: North-Holland.
Smith, D. J., Ellison, E. G. (1992), *Int. J. Pressure Vessels Piping 50*, 231.
Smith, J. J., Farrar, R. A. (1993), *Int. Mater. Rev. 38 (1)*, 25–51.
Snowbird Conference (1983), Topical Conf. on Ferritic Alloys for Use in Nuclear Energy Technology: Davis, J. W., Michel, D. J. (Eds.). New York: AIME.
Solomon, H. D. (1984), *Corrosion, NACE 40* (*2*), 51–60.
Speidel, M. O., Magdowski, R. M. (1988), in: *Proc. of Corrosion '88*, St. Louis, MO. Houston, TX: NACE, Paper 283.
Steele, G. E. (1989), *ASTM Secial Technical Publication STP 1011*. Philadelphia, PA: ASTM.
Stein, A., McIlree, A. R. (1985), in: *Proc. 2nd Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, Monterey, CA. La Grange Park, IL: American Nuclear Society.
Sterne, R. H., Steele, L. E., (1969), *Nucl Eng. Des. 10*, 259–307.
Stöhr, K. W., Dietz, W., Wieling, N., Schmidt, J. (1990), in: *Proc. Int. Conf. on the Interaction of Steels with Hydrogen in Petrol Industry Pressure Vessel Service*: Prager, M. (Ed.). New York: Materials Properties Council.
Stubbe, J. (1990), in: *Proc. 2nd Int. Symp. on Material Investigations for PWRs*, Fontevraud II. Paris, SFEN, p. 400.
Swindon, R. W., Gold, M. (1991), *J. Pressure Vessel Technol. 113*, 133.
Tavassoli, A. A. (1990), *ASTM Special Technical Publication STP 1046*, Vol. II. Philadelphia, PA: ASTM, p. 684.
Tekin, A., Martin, J. W., Senior, B. A. (1991), *J. Mater. Sci. 26*, 2458–2466.
Tenckhoff, E. (1979), *J. Nucl. Mater. 82*, 239–256.
Tenckhoff, E., Erve, M. (1992), *Atomwirtschaft, April*, 185–192.
Tenckhoff, E., Erve, M., Weiss. E. (1988), in: *Proc. 6th Int. Conf. on Pressure Vessel Technology* (*ICPVT 1988*), Peking: Cengdian, L., Nichols, R. W. (Eds.). Oxford: Pergamon., pp. 1021–1039.
Tenckhoff, E., Erve, M., Lenz, E., Vasoukis, G. (1990), *Nucl. Eng. Des. 119*, 371–378.
Theymann, W., Engel, R., Demus, H. (1990), *Nucl. Eng. Des. 119*, 447–457.
Thiele, B.A., Schubert, F., Derz, H., Pott, G. (1990), *J. Nucl. Mater. 171*, 94–102.
Thorley, A. (1984), in: *Proc. LIMET 84, 2nd Conf. on Liquid Metal Engineering and Technology*, London. London: BNES, p. 31.
Thorley, A. (1988), in: *Proc LIMET 88*, Vol. 1, *4th Conf. on Liquid Metal Engineering and Technology*, Avignon. Paris: SFEN, p. 532.
Tice, D. R., Atkinson, J. D., Scott, P. M. (1985), in: *Proc. 2nd Int. Spec. Meeting on Subcritical Crack Growth*, Sandai, Japan. *NUREG CP-0067*, Vol. 1: Cullen, W. C. (Ed.). Lenham: MEA, pp. 251–282.
Titov, V. F. (1991), *Nucl. Eng. Int., Jap.*, 20.
Tomkins, B. (1988), *ASME PVP 135*.
Tomkins, B. (1989), *Int. J. Pressure Vessels Piping 40*, 331–405.
Tomlinson, L., Hurdus, M. H., Ashmore, C. B. (1989), *Nucl. Energy 28*, 393-404.
Tsuji, H., Tanabe, T., Nakasone, Y., Nakajima, H. (1992), *J. Nucl. Mater. 199*, 43–49.
Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1991). Weinheim, F.R.G.: VCH.
Urbanic, V. F., Warr, B. D., Manolescu, A., Chow, C. K., Shanahan, M. W. (1989), *ASTM Special Technical publication STP 1023*. Philadelphia, PA: ASTM, pp. 20–34.
Van der Sluys, W. A., Emanuelson, R. H. (1990), *Nucl. Eng. Des. 119*, 379–388.
Vandeth, S., Hemmings, R. L. (1976), *Nucl. Technol. 28*, 328.
Vitek, J. M., David, S., Sikka, V. K. (1992), *Weld. Res. Suppl.* 421–435.
Wallace, A. C., Sheck, G. K., Lepik, O. (1989), *ASTM Special Technical Publication STP 1023*. Philadelphia, PA: ASTM, pp. 66–88.
Wallace, F. (1989), ASTM Special Technical Publication STP 1023. Philadelphia, PA: ASTM.
Weeks, J. R., Czajkowski, C. J., Tichler, P. R. (1990), *ASTM Special Technical Publication STP 1046*, Vol. 2. Philadelphia, PA: ASTM, pp. 441–452.
Wegst, C. W. (1989), *Key to Steels* ("Stahlschlüssel"). Marbach, F.R.G.: Verlag Stahlschlüssel.
Weisz, M., Berge, P., Rabbe, P. (1977), *Matér. Tech.* (*Paris*) 477-491.
Westrum, E. F., Gläser, P. (1992), *Codata Bull. 24* (*1*).
Wieser, K. E., Droste, M., Helms, R., Ziebs, J., Hemptenmacher, J. (1985), *Amts-Mitteilungsbl. 15* (*1*), 4–18.
Wild, E., Mack, K. J., Gegenheimer, M. (1984), *KfK 3738*. Karlsruhe: Kernforschungszentrum Karlsruhe, F.R.G.
Woo, C. H., McElroy, R. J. (Eds.) (1988), *J. Nucl. Mater. 159*; Proc. Int. Conf. Helca Island.
Wood, D. S., Baldwin, A. B., Williamson, K. (1978), in: *Proc. IAEA Specialist Meeting on Time and Load Dependent Degradation of Pressure Boundary Materials*, Innsbruck, Austria. Vienna: IAEA.
Wood, D. S. (1985), *EUR 10125 EN*. Luxembourg: Commission of the European Communities.
WRC (1991), *Bulletins 362–366*. New York: Welding Research Council.
WRC (1992), *Bulletin 350*. New York: Welding Research Council.
WRC (1992), *Bulletin 376*. New York: Welding Research Council.

Yokota, O., Shimoyashiki, S. (1988), *Nucl. Technol. 81*, 407.
Yukawa, S., Doty, W. D., Landermann, E. I. (1990), *J. Pressure Vessel Technol. 112*, 193–198.
Zamrik, S. Y., Davis, D. C. (1991), *ASME PVP*, Vol. 215.
Zhang, J. G., Noble, F. W., Eyre, B. L. (1991), *Mater. Sci. Technol. 7*, 218.

一般阅读资料

The periodic meetings and proceedings of the national nuclear societies (e.g. ANS, BNES) or IAEA publications provide general information about progress in nuclear technology and technical innovations. In the following only selected information can be summarized about books, conferences, and periodicals relevant for structural materials.

ASTM Standards, for example on nuclear technology and applications (E 10), on steel, stainless steel, and related alloys (al), on fracture testing (E-24), on mechanical testing (E-28), and on corrosion.

ASTM Special Technical Publications (ASTM STP Series)

ASME Publications

Codes and Standards (specifically for the nuclear technology)
ASME Boiler and Pressure Vessel Code. New York: ASME: new edition 1992–1995.
KTA (Kerntechnischer Ausschuss), *Sicherheitstechnische Regeln*. Cologne: C. Heymanns Verlag.
RCC-M (PWR) and *RCC-MR* (FBR), France. Paris: AFCEN. Design and construction rules for mechanical components of PWR nuclear islands and FBR nuclear islands, respectively.

Corrosion
Kaesche, H. (1990), *Die Korrosion der Metalle*, 3rd ed. Berlin. Springer.
Scully, J. C. (1990), *Fundamentals of Corrosion*, 3rd ed. Oxford: Pergamon.
Periodicals such as:
Werkstoffe und Korrosion (VCH: Weinheim, F.R.G.)
Corrosion (NACE; Houston, TX)
Corrosion Science, Pergamon: Oxford.

Fatigue and Fracture Mechanics
Blauel, J. G., Schwalbe, K.-H. (1991), *ESIS/EGF Publication 9, Defect Assessment in Components – Fundamentals and Applications*. London: Mechanical Engineering Publications.
The R5 Procedures/ The R6 Method. Berkeley, UK: Nuclear Electric.
International conferences on low cycle fatigue and elasto-plastic behavior of materials, e.g., LCF2 in Munich (Sept. 1987) and LCF3 in Berlin (Sept. 1992), F.R.G.
Periodicals such as:
Engineering Fracture Mechanics (Pergamon; Oxford)
Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures (Pergamon: Oxford)
International Journal of Fatigue (Butterworth; Boston, MA)
International Journal of Fracture (Kluwer; Boston, MA)

FBR Technology
Four "LIMET" conferences, e.g., *Proc. LIMET 88, 4th Conf. on Liquid Metal Engineering and Technology*, Avignon. Paris: SFEN.
Proc. Int. Conf. on Fast Reactors and Related Fuel Cycles, Kyoto, Japan, 1991. Tokyo: Atomic Energy Society of Japan.
Material Behavior and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems I (1982) and *II* (1994). New York: Plenum.

High Temperature Gas-Cooled Reactors (HTGRs)
9. Intern. Konferenz über den Hochtemperaturreaktor (1987), VGB-TB 112.
Proc. BNES Conf. on Gas-Cooled Reactors Today, Bristol, UK, 1974, 1982: London: BNES.
Nuclear Engineering and Design (1991), *132*; special issue, pp. 1–100.
Nuclear Technology (1984), *66*; special issue.

IAEA Publications (conferences, specialist meetings, etc.)

LWR – Material Aspects
Proc. Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems (1st in Myrthe Beach, 1983, 2nd in Monterey, 1985, etc. biennial meetings, proceedings available one year after conference).
International Symposia in Fontevraud, France, about material investigations for PWRs: *Proc. 1st Int. Symp.*, Fontevraud I. *Proc. 2nd Int. Symp.*, Fontevraud II. Paris: SFEN.

Nondestructive Examination and Testing (NDE, NDT)
Conferences of the national NDT associations.
Periodicals such as:
British Journal of Non-Destructive Testing (British Institute of Non-Destructive Testing; Northampton, U.K.)
Materials Evaluation (American Society for Nondestructive Testing: Columbus, OH)
Materialprüfung (Hanser, Munich, F.R.G.)
NDT International (Butterworth: Boston, MA)

Quality Assurance
Conferences such as: *IAEA Symp. on Quality Assurance for NPPs*, 1981; *IAEA-SM 253*. Vienna: IAEA.

Structural Integrity/Mechanics/Materials
Conferences about structural mechanics in reactor technology ("SMIRT" conferences).
Periodicals such as:
International Journal of Pressure Vessels and Piping (Elsevier; London)
Journal of Nuclear Materials (Elsevier; Amsterdam)
Nuclear Engineering and Design (Elsevier; Lausanne)
Nuclear Technology (American Nuclear Society; La

Grange Park, IL).
Conferences: e.g. *ASME Pressure Vessel and Piping Series*.
MPA seminars [Staatliche Materialprüfanstalt (MPA)] in Stuttgart, F.R.G.
Newsletters of the European Structural Integrity Society (ESIS, formerly EGF) with information about fatigue and fracture events.
Nichols, R. W. (1987), *Pressure Vessel Codes and Standards*. Amsterdam: Elsevier.

Welding (in nuclear energy)
Proceedings of International Symposia, e.g., 5th Int. Conf., Nuremberg, F.R.G., 1986. Düsseldorf: Deutscher Verlag für Schweisstechnik (DVS).
Bulletin series issued by the Welding Research Council, New York (includes aspects of codes and standards and mechanical properties/design).

9 金属的辐照损伤物理

W. Schilling and H. Ullmaier
Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich, Jülich, Federal Republic of Germany
（向文欣 应诗浩 译 应诗浩 校）

目 录

符号与缩语表

a	平均原子间距
A	原子质量
A	外来原子

A_n　含 n 个外来原子的沉淀物

c　光速

C　克原子比热

C_B　团簇或气泡的密度

$\dot{C}_B$　成团速率

c_i　间隙原子浓度

c_v　空位浓度

c_{He}　氦浓度

$\hat{C}_{He}$　溶质(可迁移)氦原子浓度

C_B^{∞}　最终气泡密度

C_{FD}^{∞}　Frenkel 缺陷密度饱和值

d　晶格原子间距

D　扩散常数

dpa　每个原子的离位次数

E　辐射粒子能量

E_n　核反应阈能

E_i^f　间隙原子形成能

E_v^f　空位形成能

$\mathrm{d}E/\mathrm{d}x$　阻止本领

$\mathrm{d}E/\mathrm{d}x|_d$　离位引起的“核”阻止本领

$\mathrm{d}E/\mathrm{d}x|_e$　电子阻止本领

$\mathrm{d}E/\mathrm{d}x|_n$　核反应阻止本领

F_d　单位长度粒子经迹的损伤能

F_v　V 与 r_B 关系的几何因子

$g(r)$　径向分布函数

G_c　气泡形核势垒

$g_i(r)$　间隙原子的径向分布函数

$g_v(r)$　空位的径向分布函数

I　自间隙原子

k_B　玻尔兹曼常量

m　原子混合系数

m　辐射粒子质量

M　反冲原子质量

M, M', M''　不同原子质量和核电荷的材料

m_e　电子质量

n　气泡中的氦原子数

n　中子

n^f, n^{th}　快,热中子

N_{d}　计算的“离位”数

n_{sc}　次级级联数

P　缺陷产生速率(离位速率)

P_{He}　氦产生速率

p_{He}^{*}　气泡内平衡气体压力

$p_{S}^{I,V}$　S 阱的间隙原子和空位俘获系数

Q　电子引起的能量损失

r　半径、距离

r_{B}　气泡半径

r_{B}^{c}　临界气泡半径

$\bar{r}_{B}$　平衡时气泡平均半径

R_{i}　初始间隙-空位距离

R_{v}　在空位处间隙原子反应半径

R_{cp}　“紧密”Frenkel 对的间隙原子-空位距离

R_{dz}　贫原子区半径

R_{sp}　离位峰芯的径向尺寸

R_{sr}　自发复合半径

δ_{r}　移位

$\Sigma\delta_{r}^{2}$　DC 中原子移位的均方和

S　长程有序参数

S　阱

t　时间

T　传给 PKA 的反冲能

T　辐照温度

T_{d}　离位阈能

$T_{d,av}$　平均离位阈能

$T_{d,min}$　最小离位阈能

T_{m}　熔化温度

T_{sc}　每个次级级联的损伤能

T_{sp}　离位峰温度

T_{amo}　辐照非晶化临界温度

T_{dam}　损伤能

T_{diss}　空位团的分解温度

T_{max}　最大可传递反冲能

$T_{ord\text{-}diso}$　从有序到无序转变温度

$T_{\frac{1}{2}}$　$W(T)=0.5$ 时的反冲能

U_{pot}　势能

$u.c.$　Frenkel 对的单位浓度

V	气泡体积
V	空位
V_a	原子体积
v_s	声速
$V_{sp,m}$	离位峰最大熔化体积
V_{sr}	自发复合体积
$W(T)$	$T'<T$ 反冲事件的损伤能份额
x_{amo}	非晶态体积份额
Y	TEM 可观察到的团簇产额
Z	原子序数
α	α 粒子
γ	γ 量子
γ	表面自由能
η_{EI}	每个 dpa 的逸出间隙原子数
η_{EV}	每个 dpa 的逸出空位数
η_{amo}	非晶态化效率
η_{diso}	无序化效率
η_{repl}	每个离位事件的换位数
Θ_D	德拜温度
Θ_{cc}	碰撞级联的能量密度
$\varkappa$	导热系数
λ	电子平均自由程
μ	切变模量
ν	离位原子数
$\nu(T)$	损伤函数
ξ	损伤效率(单位 dpa 的存活缺陷数)
ξ_{fn}	高反冲能的损伤效率
ξ^0	低温损伤效率
ξ^0_{fn}	快中子低温辐照损伤效率
ρ	密度
$\Delta\rho_{FD}$	Frenkel 对的电阻率
σ	机械应力
$d\sigma$	微分截面
τ_{ED}	逸出缺陷的特征时间
$\tau_{sp,m}$	离位峰的熔化寿命
Φ	辐射粒子通量
$d\Phi(E)$	能量在 E 到 $E+dE$ 间的辐射粒子通量
Ω	角度，晶格取向

AISI	美国钢铁研究院
ASTM	美国材料试验学会
b. c. c	体心立方
CC	碰撞级联
CLIB	级联位置引起的差异
DC	离位级联
DIN	德国工业标准
DXS	X 射线漫散射
DZ	贫原子区
EI	逸出间隙原子
EV	逸出空位
f. c. c.	面心立方
h. c. p.	密排六方
FD	Frenkel 缺陷
FIM	场离子显微镜
FR	聚变堆
GB	晶粒间界
HTR	高温气冷堆
IM	离子束混合
LMFBR	液态金属快中子增殖堆
LWR	轻水堆
MD(S)	分子动力学(模拟)
NRT	Norgett-Robinson-Torrans(近似)
PAC	微扰角关系
PKA	首次碰撞原子
RCS	换位碰撞序列
RIA	辐照非晶态化
RID	辐照无序化
RT	室温
SD	存留(残留)的缺陷
SFT	四面体堆垛层错
SIA	自间隙原子
SIPA	应力诱发择优吸收
SS	奥氏体不锈钢
TEM	透射电镜
TRIM	物体中离子输运

· p. 184 ·

9.1 引　　言

在 1815 年 Berzelius 发现硅铍钇矿石释放贮能，这可能是首次观察到固体中的辐射损伤效应。人们把这类矿物称为“metamict”；该术语来自拉丁语，意思是其它方式的混合物。随后又发现某些具有异常特性的矿物，后来表明它们含有少量钍和铀。由这些发现得出的正确解释是(Hamberg，1914)，metamict 态是由于这些矿物受到自身的放射性衰变产物轰击引起的。

“现代”辐射损伤研究始自美国的第一个核反应堆建设。在 1946 年费米已指出：核技术成功的关键取决于堆内强辐射下材料的行为。Wingner(1946)更明确地指出：高能中子使原子从正常晶格位置移位，从而改变被辐照材料的性能。这个预言不久就被实验证实。在这些研究中发现，大多数性能变化是朝坏的方向发展的，因此把辐射的影响称为“辐照损伤”。

在辐照效应的早期研究工作中，固体物理学家已认识到高能粒子轰击提供了一种在固体中产生数量和分布可控制的缺陷的独特方法。辐照效应研究可分成两个主要方面：一方面是物理学家在低温、低辐照剂量和纯金属(常常是单晶)情况下研究缺陷的结构和性质；在另一方面，设计和建造反应堆的工程师会遇到工业材料的辐照引起的脆性、肿胀和加速蠕变等，工程师需要在大剂量和高温情况下堆内服役数年期间的性能数据。考虑到有关过程的复杂性，我们先讨论辐射与晶格原子基本相互作用；最后讨论技术上重要的宏观性能变化。无疑，基础研究与应用研究之间的联系在过去是相当微弱的。

· p. 185 ·

幸运的是在最近 10 来年，这两方面研究有了很显著的结合。我们认为取得这个进步是下列研究工作进展的结果：首先，在 70 年代研究工作的快速进展使得在纯金属中，以及其次在纯半导体和卤化物中，单个缺陷的结构和基本性质方面积累了大量知识(见 Johnson 的总结，1986)；因此使这个领域的许多研究者的题目转向更复杂的缺陷聚集、稀合金、浓合金和较复杂的非金属，使被研究的辐照效应和材料更接近技术应用。其次，在核材料研究中不断增加使用带电粒子的模拟技术，这不但是为了节省经费和时间，更主要的是因为对开发未来的聚变堆材料还缺乏高能聚变中子。为了把这种模拟辐照试验的结果转换成反应堆情况，物理学家，材料科学家和工程师过去是、现在仍然必须紧密合作。最后，随着离子束技术(掺杂、混合、溅射)在微电子学、薄膜技术和冶金方面工业应用的不断增加，逐渐认识到必须更充分了解入射离子的辐照损伤。这方面的发展也拓宽了这个领域的研究。新近的研讨会对辐照损伤研究的各个方面的需求和发展趋势作了精简的综述(Weber 等，1991)。

在核材料领域内，基础和应用研究成功地相互结合的一个突出例子是轻水堆改进的压力容器钢研究开发。对一系列改进的合金，综合运用先进测试技术：诸如场离子显微镜、高分辨率电镜和小角度中子散射，以及力学试验的测量结果，导致开发出铜含量低的新型压力容器钢。这些新钢种具有高抗辐照脆性能力和大大降低了的韧性脆性转变温度(见 Garner 和 Perrin，1985；Packan 等，1990 和本卷的第 8 章)。

在本章我们将综述金属中辐照效应物理的现状。之所以局限于这类材料是出于下列

两方面考虑:(a)本章的目的是作为本卷第 6,8 和 10 章的基础,在这些章节中主要讨论裂变和聚变堆金属材料;(b)与其它类型固体材料相比,金属中辐照缺陷的知识要丰富和先进得多。

高能粒子进入固体引起的事件序列和最终导致观察到的宏观性能变化,简要总结在表 9-1 和 9-4 中。在以下章节中,较详细地讨论这些事件和它们的特征参数。我们重点讨论初始损伤模型的演变,即高能原子碰撞所产生缺陷的数量和分布(9.4 节)。与大多数技术应用情况不同,这种初始损伤模型涉及的是不产生损伤重叠的辐照剂量和辐照缺陷被冻结的低温情况。然而,它却是了解长时间(即高剂量)和高温辐照下显微组织变化必须要的两个基本要素之一。另一个基本要素是,关于高温辐照期间主要损伤事件产生的缺陷迁移、相互作用和反应的知识。由于关于间隙原子和空位的迁移和反应是本丛书第 1 卷第 6 章(晶体中的点缺陷,作者 Wollenberger)的主题,所以在 9.5 节我们只简要地总结辐照时的缺陷反应,着重讨论级联效应和氦气泡形成。关于金属中辐照缺陷的详细数据请参看 Landolt-Börnstein 丛书的新近出版物(Ullmaier,1991)。

· p. 186 ·

9.2 辐射与固体的基本相互作用

9.2.1 三类能量损失

众所周知:所有观察到的宏观辐照效应都是由一种或多种下列的辐射与固体基本相互作用引起的,它们是弹性碰撞,电子激发和核反应。在固体中,当初始能量为 E 的高能粒子穿过距离 $\mathrm{d}x$ 时,这些相互作用引起能量损失为 $\mathrm{d}E$,则可用下式求得阻止本领:

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}=\left.\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right|_{\mathrm{d}}+\left.\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right|_{\mathrm{e}}+\left.\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right|_{\mathrm{n}} \tag{9-1}$$

· $\left.\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right|_{\mathrm{d}}$ 是由于相互作用粒子间的弹性碰撞过程中,轰击粒子把反冲能 T 传递给晶格原子引起的。如果反冲能超过与材料有关的离位阈能 T_{d}(见 9.3.2 节),则原子离开它的原来位置,产生一个空位-间隙原子(或称 Frenkel)对。下标 d 是指离位。大多数核材料受快中子辐照。快中子传递的反冲能比 T_{d} 大许多倍(见 9.2.2 节),这时“初级碰撞原子”(PKA)又能使邻近原子离位,形成离位级联(见 9.4 节)。

· $\left.\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right|_{\mathrm{e}}$ 表示轰击粒子与固体中的电子之间非弹性相互作用(下标 e 表示电子损耗能量)。这种非弹性相互作用使靶内原子激发、电离、传递或交换电子。显然,只有带电粒子(它们可能是带电的轰击粒子或固体的反冲原子)才会发生电子损耗;并且随能量增加它们的重要性增大(见图 9-1)。在绝缘体中,电子损耗可能引起永久性的性质变化;而在金属中,所有电子扰动很快被弛豫,最终以热量形式显示出来;也就是说在金属材料中电子损耗只起减少引起原子离位能量的作用。很高能量(GeV)的重离子辐照时与上述规律不同,由于局部电子处于强激发态(“库仑爆炸峰”,例如见 Dunlop 等,1989),可能发生直接的结构变化。在金属镍中,弹性相互作用(称为“核阻止”本领)$\left.\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right|_{\mathrm{d}}$ 和电子阻止本领 $\left.\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right|_{\mathrm{e}}$ 与两种典型轰击粒子能量的关系示于图 9-1。通常,$\left.\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right|_{\mathrm{e}}$ 近似地随 $\sqrt{E}$ 增加;而 $\left.\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right|_{\mathrm{d}}$ 曲线

有一个平台，接着随 E 增加而下降。开始出现自离子电子损耗超过核损耗时的能量，对铝是 0.15MeV，金是 2MeV，镍约为 1MeV。用很轻离子轰击时，电子阻止本领总是大于核阻止本领。

• p. 187 •

因为存在电子损耗（包括反冲原子的电子损耗），所以不是全部反冲能(T)传递给 PKA；只有部分能量

$$T_{\mathrm{dam}}(T) = T - Q(T) \qquad (9\text{-}2)$$

可用于产生更多的离位。在图 9-2 中示出对 T 归一化的损伤能 T_{dam} 与 T 的关系；T_{dam}/T 随反冲能增加和使 PKA 慢化的介质原子质量减小而降低。例如，在轻元素中，能量 $T \simeq 1\mathrm{MeV}$ 的 PKA 几乎把它们的全部能量用于电子激发；只有很少一部分初始能量用于产生离位原子，而且主要发生在它们的行程末端。

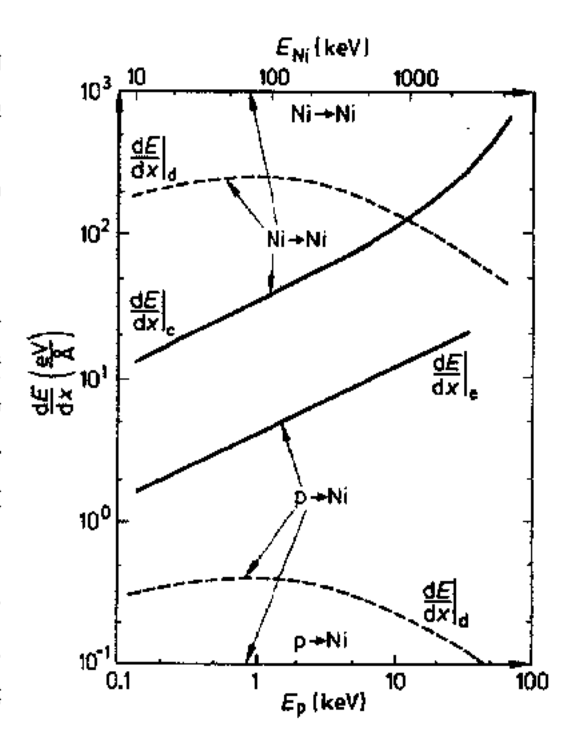


图 9-1　在镍中电子阻止本领$\frac{dE}{dx}\Big|_e$和核阻止本领$\frac{dE}{dx}\Big|_d$与质子的能量 E_p 和镍离子能量 E_{Ni} 的关系。(用 TRIM 程序计算，Biersack 和 Haggmark，1980)

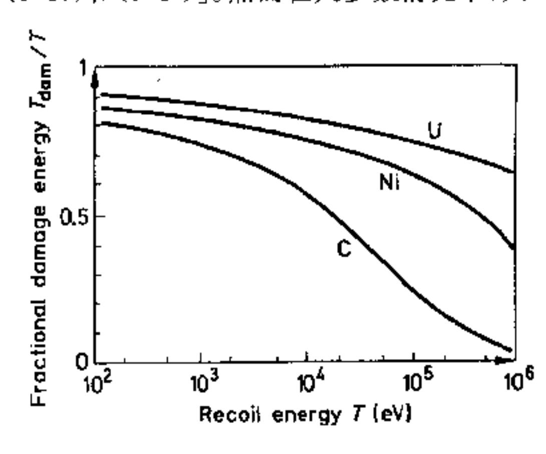


图 9-2　在不同材料中，归一化的损伤能 T_{dam}/T 与初级碰撞原子（或具有能量 $E=T$ 的自轰击离子）反冲能 T 的关系

• $\frac{dE}{dx}\Big|_n$ 是指入射粒子与固体的核之间非弹性碰撞引起的能量损耗(n 表示核反应)。在固体中，$\frac{dE}{dx}\Big|_d$ 和$\frac{dE}{dx}\Big|_e$ 能量损失等于轰击粒子损耗的能量；而$\frac{dE}{dx}\Big|_n$ 通常并非如此。热中子的核反应可以作为一个极端情况的例子，这时$\frac{dE}{dx}\Big|_n$ 很小，而反应产物可能具有几 MeV 能量[例如见反应式(9-4b)和(9-4c)]。然而在大多数情况下，只有当能量超过某种粒子的与同位素有关的阈能（对中子和轻离子为 MeV 量级）时，核相互作用才变得重要。单位剂量的核反应的概率通常用它们的相关截面表示（见 9.2.3 节）。核反应（不要与用$\frac{dE}{dx}\Big|_d$ 描述的"核阻止本领"混淆）能通过三个途径引起性能变化：首先是，所产生的外来元素能导致显微组织变化。例如结构合金中(n,α)反应生成的氦导致形成氦气泡（见 9.5.3 节），进而引起严重的脆性。其二是，反应产物常具有 MeV 量级反冲能，因此也能产生离位损伤。事实上，在热中子辐照时，裂变的第三类产物，例如$(n,{}^{10}B)$反应产生的 Li，或$(n,{}^{58}Ni)$产生的 Fe，对损伤也有较大贡献（Greenwood 等，

1984)。最后,用热中子辐照时,热中子本身并不引起原子离位,但是(n,r)反应可能导致反冲能高于 T_d,从而产生 Frenkel 缺陷。

在裂变和聚变堆的金属和大多数其它材料中,产生 Frenkel 缺陷是性能变化(肿胀,蠕变,脆性、溅射等)的主要原因;因此本文的主要章节讨论离位效应。

· p. 188 ·

9.2.2 各种粒子的截面和反冲谱

可以用截面的微分$\frac{d\sigma(E,T)}{dT}$描述初级碰撞事件(表 9-1)的特性。$\frac{d\sigma(E,T)}{dT}$的定义是,在单位辐照剂量和能量间隔(dT)内,能量为 E 的辐照粒子把反冲能 T 传递给某个原子的概率。这个原子变成初级碰撞原子,PKA。从核物理学可以知道,$d\sigma$ 与轰击粒子、轰击粒子的能量(E)和靶原子的关系。图 9-3 的四个例子显示了在金属镍中$\frac{d\sigma}{dT}$与反冲能量 T 的关系,所用的中子能量分别是典型的快堆能谱、5MeVNi 离子、5MeV 质子和 5MeV 电子。对轻离子,在宽广的范围内可用 Rutherford 截面求出$\frac{d\sigma}{dT}$,它与$(ET^2)^{-1}$成正比,即极有利于少量

表 9-1 固体中的离位损伤

持续时间(ps)	事件	结果	特征参数		章节
10^{-6}	辐照粒子传递反冲能	初级碰撞原子(PKA)	T T_{dam} $d\sigma(E,T)$	PKA 能量 损伤能 截面	9.2.1 9.2.1 9.2.2
10^{-6}—0.2	PKA 慢化,产生碰撞级联(CC)	空位和低能反冲粒子,次级级联	T_d $N_d(T)$ n_{sc}	离位阈能 离位原子数量 次级级联平均数量	9.3.2 9.4.2 9.4.1.1
0.2—0.3	离位峰形成	低密度,热熔融液滴,冲击波前沿	T_{sp} $V_{sp,m}$ $\Delta\rho_{sp}$	最高离位峰温度 最大熔化体积 离位峰芯原子密度降低	9.4.1.2
0.3—3	离位峰弛豫,放出间隙原子,从热芯向过冷芯转变	稳定的间隙原子(SIAs),原子混合	$\tau_{sp,m}$ m	离位峰的熔化寿命 原子混合效率	9.4.1.2 9.4.4
3—10	离位峰芯固化和降到环境温度	贫原子区(DZ) 无序区, 非晶态区, 空位倒塌	$\nu(T)$ $\xi^0(T)$ η_{diso} η_{amo}	OK 时稳定的 FD 数量 OK 时损伤效率 无序效率 非晶化效率	9.4.2 9.4.5
10—∞	级联内热复合,SIAs 热逸出,离位级联的间隙原子和空位逸出,逸出缺陷的反应	存留的缺陷(SD),逸出间隙原子(EI),逸出空位(EV),流向阱的 EIs 和 EVs 稳态通量,SIA 或空位团的长大或收缩,溶质偏聚	T $\xi(T)$ η_{EI} η_{EV} P_S^{IV}	辐照温度 温度 T 时的损伤效率(每 dpa 的 SDs) 产生 EIs 的效率 产生 EVs 的效率 在阱 S 吸收 I 和 V 的效率	9.5.1 9.5.2

能量传递。快中子的情况与此不同，当 T 值为小和中等时，快中子的$\frac{d\sigma}{dT}$为常数。显然，在 T_{max}时全部截面必然降到零。T_{max}是对头碰撞时最大可传递的能量；对非相对论粒子为
· p. 189 ·

$$T_{max} = \frac{4Mm}{(M+m)}E$$

对相对论电子为

$$T_{max} = \frac{2m_e}{M}\left(\frac{E}{m_e c^2} + 2\right)E \tag{9-3}$$

其中 M 和 m 分别是靶原子和轰击粒子的质量。

由于辐照缺陷结构的空间分布和许多其它特性(见 9.4.3 节)与传递给 PKA 的反冲能 T 有关，所以阐明各种轰击粒子产生的反冲能谱的特性是很重要的。能定性地说明不同反冲能产生的损伤图像的一种方法是计算不同质量的粒子在给定的靶材料中被慢化的轨迹。由图 9-4 的例子可看出下列特性：轻的带电粒子传递的反冲能多数是稍大于离位阈能 T_d，所以每个反冲只产生一个或几个 Frenkel 缺陷；并且与缺陷区尺寸相比，事件之间的距离是大的。随轰击离子的质量增大，$T \gg T_d$的反冲数量增加，并且它们之间的距离缩短。因此，从 He 离子到 Xe 离子，缺陷区(以下称为离位级联)的平均尺寸逐渐增大，距离不断缩短，直到最后级联重叠。快中子(未示于图 9-4 中)产生的级联尺寸与 1MeV Xe 离

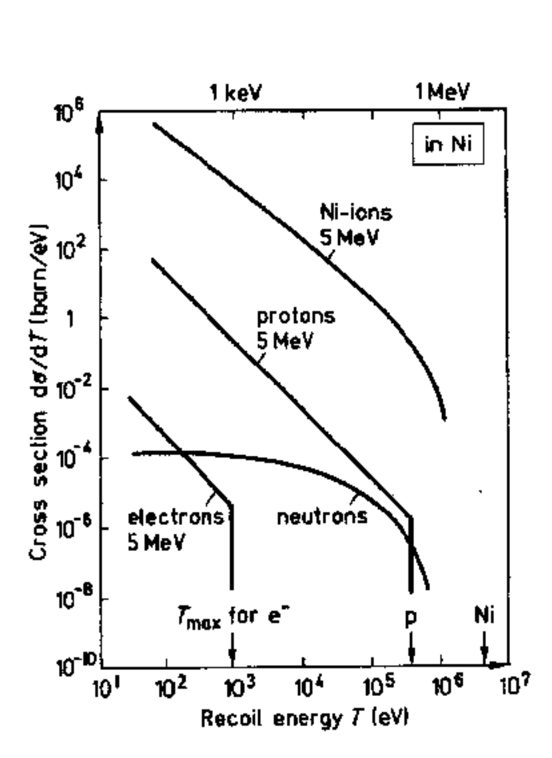


图 9-3 各种辐照粒子把反冲能 T 传递给 Ni 原子的截面微分$\frac{d\sigma}{dT}$与 T 的关系

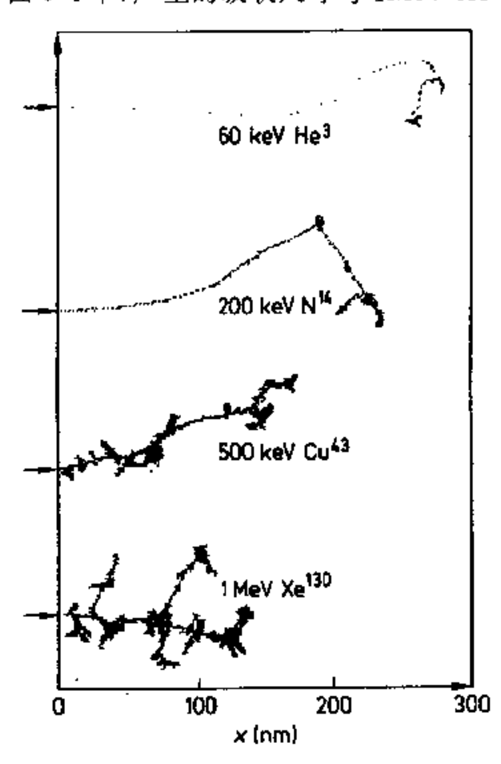


图 9-4 在铜中不同质量和能量的离子轨迹的 TRIM 计算结果。阴影部分表示所有能量 $T > T_d$ 的碰撞位置在图平面上的投影。He^3, N^{14}, Cu^{63}和 Xe^{130}离子传递能量的中值 $T_{\frac{1}{2}}$分别为 0.2，3，20 和 50keV

子的相似。然而，因为中子的截面微分$\frac{d\sigma}{dT}$小(见图 9-3)，所以它们的距离很大。

· p. 190 ·

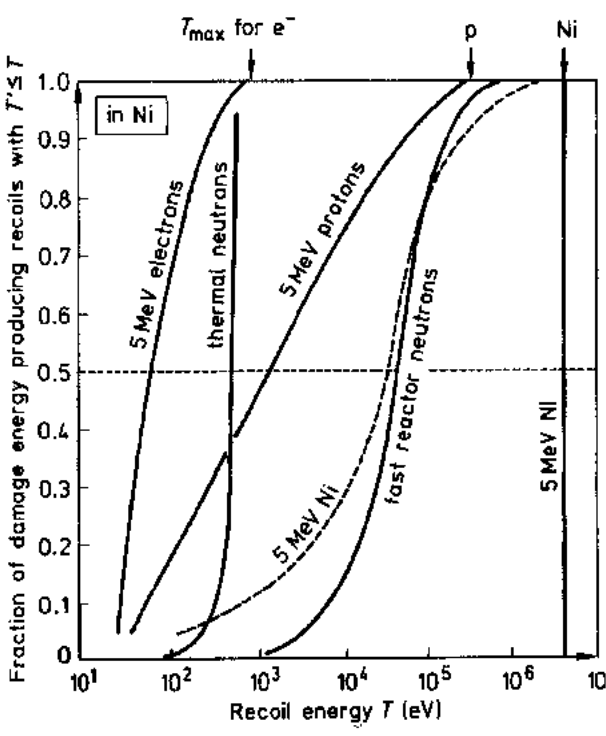


图 9-5 在镍中 T' 小于某 T 值的反冲损伤能份额 $W(T)$ 与 T 的曲线。对于自离子 Ni 有两条曲线：实线(位于 5MeV 的竖直线)是把轰击镍离子看作在样品表面的 PKA。虚线是扣除轰击镍离子后传递给镍原子的能量

反冲事件的损伤能份额 $W(T)$ 与 T'(大于 T_d 而小于某 T 值)的曲线对于定量分析反冲谱的特性能提供很多信息，例如见图 9-5；它的轰击粒子与图 9-3 的相同。图 9-5 的横坐标 T 是对数坐标；由图显然可以看出，不同的辐照粒子在不同的能量区段把它们的能量传递给晶格原子；这是因为它们的质量和(或)相互作用能力不同。为了便于比较，定义反冲能中值，$T_{\frac{1}{2}}$，它是离位原子产量达 50%所对应的反冲能。5MeV 电子的 $T_{\frac{1}{2}}$约为 60eV($\simeq 2T_d$)；而快堆中子的 $T_{\frac{1}{2}}$约为 60keV($\simeq 2000T_d$)。其它入射粒子的 $T_{\frac{1}{2}}$值在上述两个极端值之间。除了 $T_{\frac{1}{2}}$，$W(T)$曲线的斜率也能表明初级反冲事件的特征，由它可以看出产生大量离位损伤的反冲能范围。例如，中子产生反冲事件的能量(T)范围很窄，而轻离子在 T_d到 T_{max} 的全部反冲能范围内对离位损伤的贡献几乎相等。

· p. 191 ·

9.2.3 外来原子的产生

除了产生 Frenkel 缺陷，核反应(9.2.1 节的$\left.\frac{dE}{dx}\right|_n$)产生的外来元素也可能使核材料性能降级。产生气体的核反应[例如(n,α)，(n,n′α)，(n,p)，(n,d)，(n,t)等]特别重要，因为气体原子，特别是氦，会损害反应堆某些部件的长期结构完整性。在 60 年代中期开发快中子增殖堆堆芯部件合金时已认识到这点(Barnes，1965；Harries，1966)。由于上述核反应的截面通常只在中子能量大于几个 MeV 时才明显增大，所以受到 14MeV 中子辐照的将来聚变堆第一壁材料和增殖部件的这个问题将更严重(见图 9-6)。

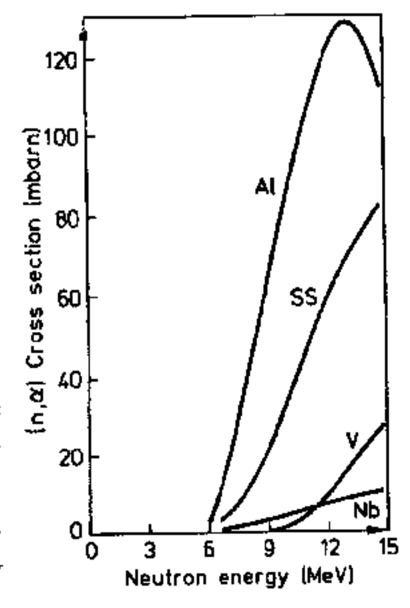


图 9-6 在不同材料中(n,α)反应产生氦的截面与中子能量的关系(SS：奥氏体不锈钢；Kulcinski 等，1975)

主要有三类产生氦的反应。设材料 M 的原子质量为 A，核电荷为 Z。

快中子的(n,α)反应有

$$ {}_{Z}^{A}M + {}_{0}^{1}n^{f} \rightarrow {}_{Z-2}^{A-3}M' + {}_{2}^{4}He(\text{几 MeV}) $$

$$ {}_{Z}^{A}M + {}_{0}^{1}n^{f} \rightarrow {}_{Z-2}^{A-4}M'' + {}_{0}^{1}n' + {}_{2}^{4}He(\text{几 MeV}) \tag{9-4a} $$

虽然各种同位素的截面差别很大(14MeV 聚变中子的见图 9-7),但是对所有核素都存在这种反应,即不可能通过选用特殊成分的合金避免快中子产生氦。这与热中子,n^{th},反应产生氦的情况是不同的。对钢来说,下面两步反应特别重要:

$$ {}_{28}^{58}Ni + {}_{0}^{1}n^{th} \rightarrow {}_{28}^{59}Ni + r \tag{9-4b} $$

$$ {}_{28}^{59}Ni + {}_{0}^{1}n^{th} \rightarrow {}_{26}^{56}Fe + {}_{2}^{4}He(4.76MeV) $$

截面分别约为 0.7 和 10 barn。反应

$$ {}_{5}^{10}B + {}_{0}^{1}n^{th} \rightarrow {}_{3}^{7}Li(0.84MeV) + {}_{2}^{4}He(1.47MeV) \tag{9-4c} $$

的截面为 4010 barn。

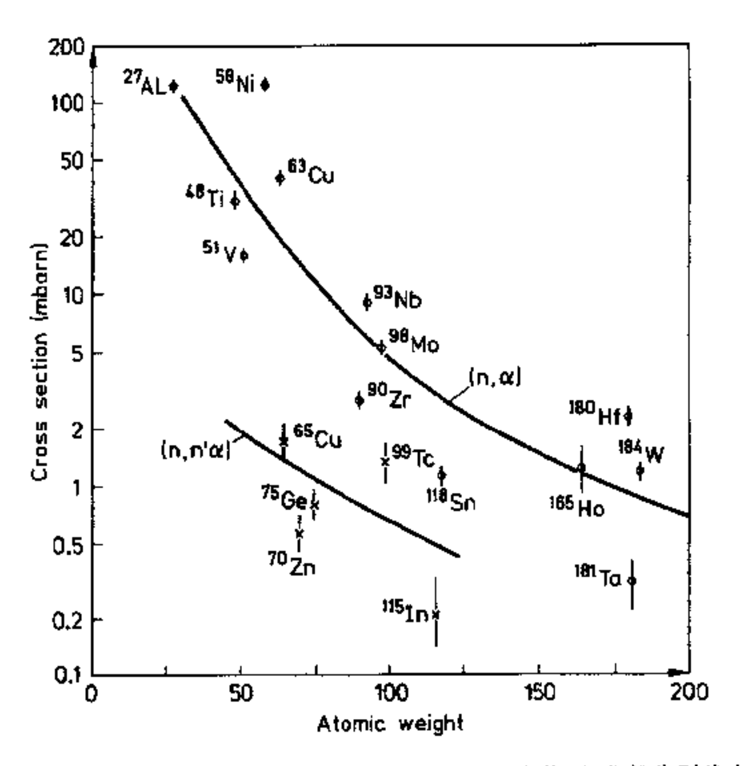


图 9-7 在各种元素中产生氦的 14*MeV* 中子核反应截面,曲线分别代表 (*n*,*α*)和(*n*,*n*′*α*)反应截面与靶质量数关系的总趋势(*Qaim*,1981)

反应式(9-4)表明,反应放出的 α 粒子能量为几个 MeV。这会产生下面两个重要后果:(a)在基体材料中慢化过程中,α 粒子的核损耗,$\left.\frac{dE}{dx}\right|_{d}$,随能量减少而增大(图 9-1),即在 α 粒子行程的末端缺陷密度很高。这说明每个氦原子的缺陷环境(这决定了它们以后的行为)主要取决于氦原子本身;与先前的缺陷结构或其它离位过程产生的缺陷只有微弱的关系。(b)在大多数合金中,各种组份的分布是不均匀的,这应该导致(n,α)反应速率空间分布不均匀。然而,因为在中等密度固体中,MeV α 粒子的行程为几个微米,所以这些不均匀性大部分被掩盖了。即使在某种元素完全偏析(例如在晶界的硼)这种最坏情况下,"加强因子"也是中等的,例如当晶粒尺寸为 25μm 时约为 2。

表 9-2 在 $1MW/m^2$ 聚变中子辐照下，材料的化学成分改变的例子(Kulcinski，1976)

材料	产生的元素	产率 [μg/(g·y)]	在 $0.47T_m$ 的溶解度 (at. %)
Al	Mg	400	4
	Si	40	0.006
AISI316	Mn	1200	60
	V	200	20
	Ti	50	3
V	Cr	130	100
	Ti	80	70

· p. 192 ·

我们对于中子诱发的种类繁多固态嬗变产物的情况远未了解清楚；而关于产生速率，原子水平的性质和氦对宏观性能影响的知识是相当先进的(新近的综述见 Donnelly 和 Evans，1991)。初看起来好像它们不会有问题；因为在大多数情况下(表 9-2 给出几个例子)，在反应堆部件的寿期内它们的产量远低于它们各自的溶解度限值。然而在平衡情况下获得的相图可能对辐照状态不适用。缺陷和杂质流的耦合可能在阱位置形成大量杂质偏聚。另一方面，辐照可能使初始存在的沉淀相发生溶解或长大。在几年前才开始系统地研究这些复杂过程。虽然对几种型号合金和某些经选择的不锈钢目前已有一些有意义的结果(见 Nolfi，1983；Maziasz，1988)；但是还需要多年的实验和理论研究才能取得能用于评价杂质原子(初始存在的和辐照产生的)对辐照环境下材料性能影响的准则。

· p. 193 ·

9.3 单个 Frenkel 对的产生

单个 Frenkel 对是辐照损伤基本元素；它们是由低能撞击产生的。电子辐照实验产生的 PKA 能量一般低于 100 eV。在 9.3.2 和 9.3.3 节讨论离位阈能和单个 Frenkel 对的初始缺陷结构的实验结果。主要是用计算机模拟方法洞察离位过程，这在 9.3.1 节讨论。

9.3.1 离位过程

对于详细了解能量传递给 PKA 后，导致产生 Frenkel 缺陷(FD)的原子群体运动过程，计算机模拟是极其重要的。Vineyard 是这些称为分子动力学模拟(MDS)的先驱者，综述见 Beeler(1983)和 Diaz de la Rubia 和 Guinan(1991)。通过适当选择二体势能(或多体势能)，对相互作用的一组 10^3-10^5 个原子，以很短的时间间隔解经典运动方程，从而跟踪所有每一个原子的位置和动能与时间的关系。所选的势能应该能正确地复制晶体的稳态性质，例如结构、凝聚能、弹性常数、表面能、空位形成能等。用动画片能形象地表示离位过程。在铜中，典型的离位事件摘要示于图 9-8。图 9-8 示出有关原子从初始理想晶格中的位置，运动到它们在损伤晶格中最终位置的轨迹。从图 9-8 可以看出下列典型特征：开始时，把反冲能传递给与发生 PKA 位置最靠近的一些原子，这好像是某种局部爆炸。从这个区域开始发生所谓换位碰撞序列(RCS)；每个原子相继把相邻原子推出；好像某种冲击波沿一列原子以超音速(≃2 马赫)传播(Foreman 等，1992a)。在撞击过程中(见图 9-10)，原子先是达到约与相邻原子原来距离的一半处；随后，当动量被传递后，进一步向它的被撞击原子位置弛豫。连续地发生这种换位，直到如此多的能量耗散给周围晶格，以致序列的最后一个原子不能使相邻原子离位并最后占有它的位置；因此这个原子不得不向它的

原来位置返回；然而，这个位置已被 RCS 的前一个原子占有，所以这时有两个原子共享一个晶格位置，即在该处形成一个间隙原子。在已研究过的大多数材料中，稳定的自间隙原子(SIA)的确具有所谓哑铃形结构，两个原子共享一个晶格位置。在 f.c.c. 和 b.c.c. 金属中，哑铃的轴分别沿〈100〉和〈110〉方向(图 9-9)。

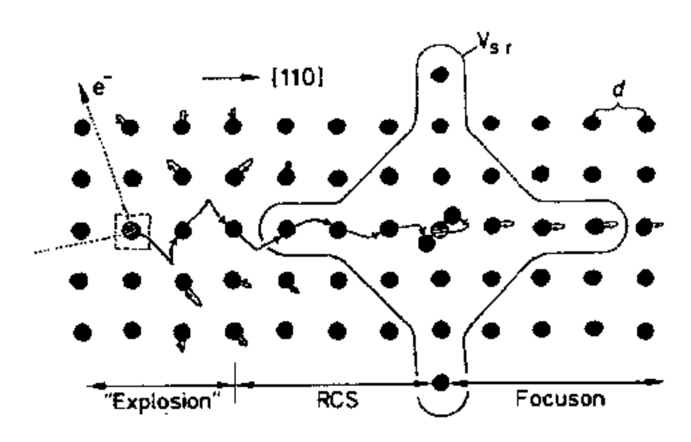


图 9-8 在 Cu 中单个离位事件的分子动力学模拟。示出面心立方晶格(100)晶面的原子运动，从 T＝50eV 的 PKA 开始，它的反冲方向与此晶面上的[110]方向偏差 10°。PKA(它的初始位置已打上阴线)停止在产生的空位旁。另一个打阴线的原子是产生的间隙原子，置换碰撞串在该处终止

· p. 194 ·

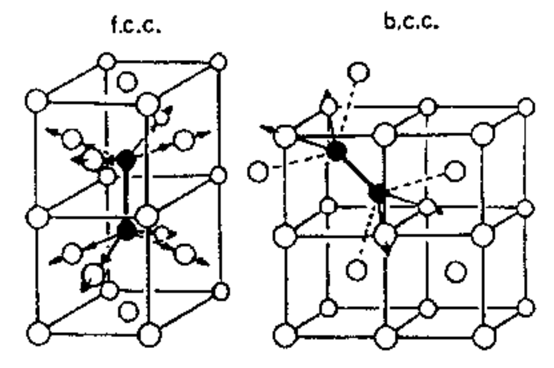


图 9-9 观察到的稳定 SIA 结构：两个晶格原子(黑色)共享一个晶格位置，形成所谓哑铃，它的轴在 f.c.c 金属中沿〈100〉，在 b.c.c. 金属中沿〈110〉

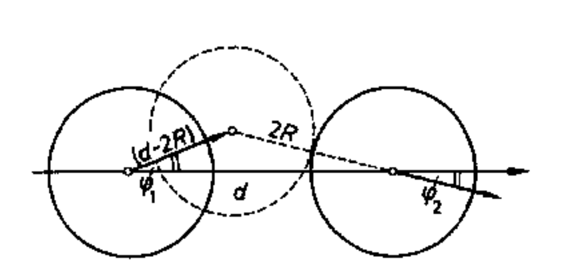


图 9-10 一排孤立的原子聚焦条件是：$\phi_2<\phi_1$，要求$(d-2R)<2R$，或$d<4R$，其中 $2R$ 是碰撞时可能达到的最近距离(与能量有关的刚球半径)，d 是沿原子列的原始原子间距

在 RCS 的 SIA 形成点前面的原子都弛豫回到它们的原来位置；这种原子群体运动形成所谓“聚焦”。与 RCS 不同，聚焦时只有动量而无质量沿链传输。为了使聚焦(和 RCSs)易传播，反冲原子的动量必须瞄准链的方向。由图 9-10 可看出，d 值小的点阵序列最易满足这个条件。沿晶格的密排方向，例如 f.c.c. 晶格的〈110〉和〈100〉及 b.c.c. 的〈111〉和〈100〉，d 值最小。

在铜中，如果〈110〉方向反冲的 PKA 初始能量低于 20 eV，则 MDS 的结果是不能形成永久性缺陷；只能发生一次聚焦，随后所有碰撞链中的原子(包括 PKA)返回到它们的原来位置。因此存在一个产生稳定的 Frenkel 对所要求的阈能，称为离位能 T_d。T_d 值随反冲的晶格方向变化。实验(见 9.3.2 节)和模拟计算都表明，晶格密排方向周围的 T_d 值通

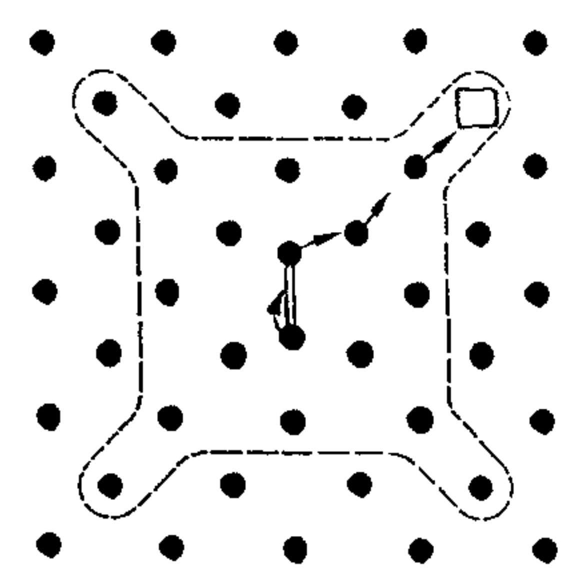
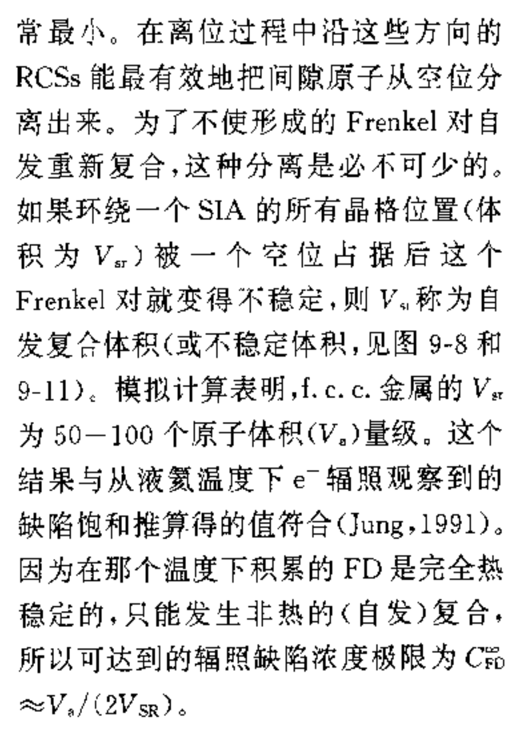


图 9-11 由 MD 模拟得到铜的稳定自发复合体积。箭头示出不稳定 FD 自发复合过程



常最小。在离位过程中沿这些方向的 RCSs 能最有效地把间隙原子从空位分离出来。为了不使形成的 Frenkel 对自发重新复合，这种分离是必不可少的。如果环绕一个 SIA 的所有晶格位置（体积为 V_{sr}）被一个空位占据后这个 Frenkel 对就变得不稳定，则 V_{sr} 称为自发复合体积（或不稳定体积，见图 9-8 和 9-11）。模拟计算表明，f. c. c. 金属的 V_{sr} 为 50—100 个原子体积（V_a）量级。这个结果与从液氦温度下 e^- 辐照观察到的缺陷饱和推算得的值符合（Jung，1991）。因为在那个温度下积累的 FD 是完全热稳定的，只能发生非热的（自发）复合，所以可达到的辐照缺陷浓度极限为 $C_{FD}^{\infty} \approx V_a/(2V_{SR})$。

• p. 195 •

9.3.2 离位能

T_d 的实验测定方法是：用电子辐照薄膜样品，不断增加能量 E，直到公式（9-3）给出的最大传递能量 T_{max} 超过 T_d，样品内产生缺陷。一般用测量电阻方法监测低温下金属中是否产生 FDs。用多晶样品能相当容易地测定离位能的最小值，$T_{d,min}$（见表 9-3）。用薄膜单晶样品和沿不同的晶格方向 Ω 射入电子束方法，可以测定 T_d 的各向异性。然而，实际测定阈能面，$T_d(\Omega)$，是相当麻烦的。

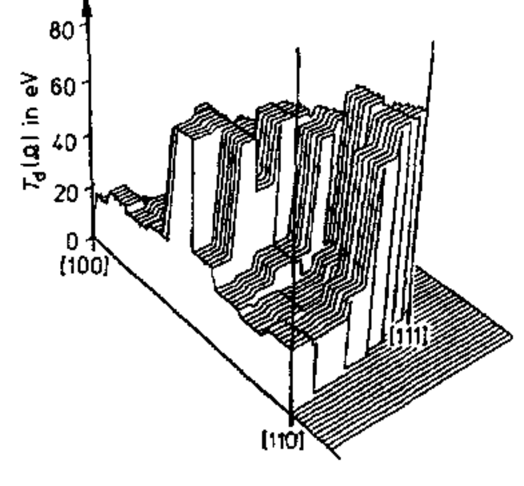


图 9-12 阈能面，$T_d(\Omega)$，的三维立体图，由用 6 种不同电子能量和沿铜单晶样品的 35 个不同方向测得的损伤率求得（King 等，1982）

这是由于当电子能量超过开始损伤的阈值时，偏离所选择晶格方向（Ω）的反冲所产生的离位变得越来越重要，甚至超过对头碰撞产生的离位，即超过沿 Ω 方向的反冲。因此，这种单晶方法也主要对 $T_d(\Omega)$ 接近 $T_{d,min}$ 的 Ω 晶格方向离位灵敏。用这种方法对铜的详细研究结果示于图 9-12，观察到密排方向〈110〉和〈100〉为 T_d 值低的区域；这也确实是 RCS 最易传播的方向。密排方向之间区域的 T_d 值相当高，接近〈111〉方向的 T_d 值超过 50eV；这反映 PKA 难以启动偏离密排方向的 RCS。计算机模拟计算表明，在这些方向甚至可能以双离位方式引发离位过程，即产生一个双空位和两个独立的 SIA。铜的 $T_d(\Omega)$ 形状对其它 f. c. c. 金属是典型的。在 b. c. c. 金属的〈111〉和〈100〉方向周围

观察到 T_d的最小值；在〈110〉方向周围的值较高。

• p.196 •

表 9-3　产生单个离位的阈能最小值($T_{d,min}$)和平均值($T_{d,av}$)的实验值；快中子辐照产生缺陷的效率(ξ_n)；DC 中原子混合效率(m)，单位 FD 浓度的电阻率($\Delta\rho_{FD}$/U.C.)。所列的实验值取自 Jung(1991)和 Kim 等(1988)。典型的不确定度：$T_{d,min}$为±5%，ξ_n和 $\Delta\rho_{FD}$为±15%，$T_{d,av}$和 m 为±30%

Metal	$T_{d,min}(T_{d,av})$ (eV)	T_d^a(eV)	ξ_n	m[Å²/(eV·at.)]	$\Delta\rho_{FD}$/u.c.(μΩm)
Ag	25	40	0.43	4.5	2.1
Al	16	25	0.36	1.0	4.0
Cu	19(36)	30	0.25	2.0	2.5
Fe	17	40	0.28	0.4	20.0
Mo	33	60	0.35	0.4	13.0
Ni	23	40	0.29	0.6	7.1
Pt	34(43)	70	0.50	1.3	9.5
W	41	90	0.62	0.7	27
SS[b]	18	40	—		

a ASTM/E521-89 推荐的离位能，用通用方法计算 dpa 值；b 不锈钢

把如图 9-12 所示的数据对所有方向(Ω)取平均，可估计出平均离位能，$T_{d,av}$(见表 9-3)。因为实验结果对 T_d值大的 Ω 方向的反冲不灵敏，所以不确定度相当大。由多晶样品 e^-辐照产生的缺陷量与 E 关系的详细形状求得的 $T_{d,av}$值也有相似的结果(Jung，1991)。

• p.197 •

另一种测量随电子能量增加产生 FDs 的方法是，在 TEM 中原位观察原先存在的间隙原子团长大。这种方法的辐照温度必须足够高，使产生的自由迁移间隙原子能从它们的空位逸出，并迁移到位错环。用这个方法还能研究 $T_{d,min}$与温度的关系(Urban 等 1982；Hohenstein 等，1989)。铜的典型结果示于图 9-13。把较低辐照温度的数据外推到接近零度时的值约为 $T_{d,min}$ = 19eV，这与用电阻方法测得的 4.2K 时的值一致。提高辐照温度使 $T_{d,min}$急剧下降，高于 400K 时约为 $T_{d,min} \approx$ 10eV，在 Au，Mo 和 Nb 中已发现相似的下降。一般认为，所观察到的 $T_{d,min}$值随温度上升而下降是因为所假设的在 $T = T_{d,min}$时，由 0 跳到 1 的陡函数离位概率被模糊化引起的。由于 PKA 的初始速度和被 PKA 推移的原子位置的热涨落，在有利

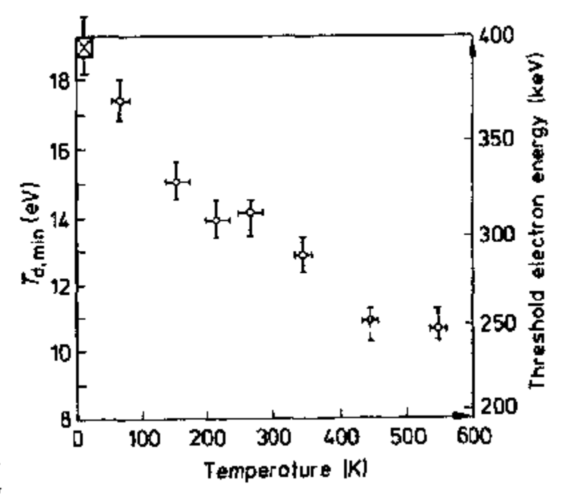


图 9-13　用位错环长大方法测得铜的 $T_{d,min}$与温度的关系(Urban 等，1982)。4.2K 的数据点用电阻法测得

情况下较低传递能量也能产生离位。低于阈能的反冲事件产生的不稳定 Frenkel 对，在较高温度时也可能被热激活，使 SIAs 逸出 V_{sr}，变成稳定的 Frenkel 缺陷。在任何情况下，甚至在高温，$T_{d,min}$ 至少是(热)空位和 SIA 形成能之和，$E_v^f+E_i^f$ 的 3 倍。显然，在离位和 Frenkel 对快速形成期间(10^{-12}s)，能量 T_d 的大部分以动能形式用于推动相邻原子和使间隙原子与空位分离，逸出自发复合体积。只有 T_d 的一小部分能量作为缺陷晶格的势能，$E_i^f+E_v^f$，贮存起来，其余最终都变成热能。

9.3.3 单个离位事件后的缺陷分布

单个离位事件的 MD 计算揭示了一个重要特性：PKA 总是终止在那时空着的晶格位置旁(它曾是 PKA 出发位置)。也就是说，通常是 RCS 产生间隙原子，而不是由直接注入的低能 PKA 产生。

下面的精巧实验直接证实了这点(Metzner 等，1987)。第一步是用核反应方法在铜晶体的替代式位置引入放射性同位素 ^{111}Sn。放射性同位素在随后的 3h 内衰变成 ^{111}In，样品保持在 4.2K。在这个衰变中放出一个中微子，它把 $T=29$eV 传递给 ^{111}In。这个反冲可能形成一个在 4.2K 稳定的 Frenkel 缺陷。同位素 ^{111}In 进一步以半衰期 20 天衰变成 ^{111}Cd。在此过程中发射两个 γ 量子，如果对 ^{111}Cd 的 $5/2^+$ 同质异能核态施加电场梯度，γ 量子的微扰角关系(PAC)与振荡时间有关。因此，用测量冷藏样品的 PAC 方法，50%的 ^{111}In 衰变核通过它们的特征电场梯度可以探测到邻近空位。另一方面，温热样品的空位能从 ^{111}In 热逸出，所以未曾观察到电场梯度，即 ^{111}In 原子处于正常的立方对称晶格位置。Metzner 等(1987)用这种方法证明在铜基体晶格中 29eV 的 ^{111}In 同位素反冲能以 50%概率产生一个 FD，并停留在空着的晶格位置旁。

· p. 198 ·

单个离位事件缺陷分布的另一个重要特征是稳定的间隙原子与它们的空位的距离。关于这个量还没有直接的实验数据；简接的有用信息也很少。MDS 表明，平均而言，间隙原子与空位的距离只有几个原子间距。这与电子辐照后退火实验的结果一致。从退火阶段 I 测得的回复动力学得到的结论是：在与空位复合之前，约 70%间隙原子只跳跃一次或几次；这表明大多数间隙原子离与它们复合的空位很近(<1nm)。

另一个与 SIA 空位距离有关的量是每个离位事件的换位数，η_{repl}。如果这个数值较大，则可以认为 SIA 由长的换位碰撞序列(RCS)产生，即 SIA 与空位的距离较大。在有序合金中，如果晶格中含有密排方向被异种元素占有的原子序列，则可以探测到这些换位。如果 RCS 沿这些原子序列传播，则会留下一串异位原子，因此长程有序受到扰动。测量低温电子辐照时的无序率，可得到公式(9-10)定义的无序效率 η_{diso}(见 9.4.5 节)。每个 dpa 的典型值：Ni_3Mn，Ni_3Al 和 Ni_4Mo 约为 4(Becker 等，1968；Liu 和 Mitchell，1983；Banerjee 和 Urban，1984)，Cu_3Ti_4 为 3(Luzzi 等，1986，见图 9-31)，Zr_3Al 为 3(Schulson，1979)。要从 η_{diso} 求得 η_{repl} 必须作特殊的假设，例如假设只有沿 $L1_2$ 型合金的〈110〉晶格方向存在 RCS。在这个假设下得到的典型值是每个离位只有 1－2 个换位；证实了平均而言 SIA 与它们的空位靠得相当近的结论。

9.4 离位级联

本节讨论能量$T \approx 1-10^3$keV，即$T \gg T_d$时PKA产生的缺陷。与9.3节中讨论的单个离位事件的主要差别是，本节讨论的PKA在比晶格间距大得多的路程内被慢化，因此它产生一个离位级联(DC)；即发生第二级、第三级等离位，再经过某些重新排列后形成一个稳定的缺陷结构。整个过程持续时间极短，为10^{-12}秒(ps)量级。因此不能用现有的实验技术跟踪这个过程。但是近几年大量的计算机模拟实验已澄清了许多缺陷产生过程的细节。在9.4.1节将总结这些研究获得的知识。在9.4.2到9.4.4节讨论计算机模拟得到的结论与实验结果的比较。比较的内容是高能离位事件产生的最终缺陷数量、缺陷排列、原子混合和相转变。

9.4.1 离位级联计算机模拟

曾用不同的计算机模拟方法研究高能离子在晶体中慢化的复杂过程。综述见Beeler(1983)、Heinish(1990)和Diaz de la Rubia和Guinan(1991)。根据这些研究工作，显然在概念上可以把高能反冲产生缺陷分成两个连续的阶段；首先是碰撞级联，接着是离位峰阶段(还可见表9-1)。

• p. 199 •

在碰撞级联阶段(CC)，PKA在晶格中产生第二级、第三级和更高级反冲。这个过程持续时间与能量有关，约0.1—0.3ps，即短于典型的原子振动周期。CC的基本要素是带一定能量的反冲粒子与静止的晶格原子之间的二体碰撞；因此这个阶段也称为弹道阶段。在这个阶段末期，所有反冲粒子的能量降到低于T_d，所以它们不能再击出晶格原子。CC的结果是反冲(离位)原子离开它们的初始位置的距离大于一个原子间距，同时留下空位。

在级联阶段以后的离位峰阶段，局部区域内大部分原子处在(暂时的)剧烈运动状态(Seitz和Koehler的最初定义，1956)。在10ps量级时间内，随着离位峰冷却，原子运动强度降低。我们可以进一步想像，在初生(产生后0.3ps)离位峰的中心区，CC的动能和势能已被无序化，即转变成热能；同时在中心区四周形成冲击波前沿。在随后的0.3—3ps时间内，通过RCS、间隙原子环滑移或其它机制，这个冲击波把SIA注入周围晶格；同时在离位峰核芯形成一个液滴状区域。约在3ps，这个区域冷却到晶格熔化温度以下；随后冷却到环境温度；可以把这个过程看作过冷液体状离位峰芯的极快速再结晶。这个再结晶过程留下的富空位芯称为贫原子区(DZ)。DC形成的各个阶段总结在表9-1中。

在进一步详细讨论之前，对文献中出现的一些术语作些说明是有益的。虽然在辐照损伤领域很早就引入离位峰概念，但一个长期未解决的问题是：CC的能量耗散到晶格中是否慢到足以使热扩散能引起大量原子重新排列。因此许多年来，要么过分强调基于二体碰撞近似和忽略多体问题的级联概念；或是过分强调(热)离位峰概念(用经典的热流和化学速率方程，而忽略碰撞的作用)。在这期间已习惯把“级联”作一般术语使用，例如在描述高能反冲的净效应时用“离位级联”、“缺陷级联”、“损伤级联”；或把从CC初期到离位峰末期的原子运动过程称为“级联动力学”；或把离位峰的冷却期称为“级联倒塌”。在下面章

节，我们把术语“离位级联”，DC，只限于描述高能反冲的总体效应，包括初期的 CC 和随后的离位峰阶段。本文的术语“离位峰”包括热的核芯（“热离位峰”）和它周围的冲击波（“塑性离位峰”）。

• p. 200 •

9.4.1.1 碰撞级联

研究离位级联过程的最严谨方法是 MDS；它能统一处理初期的 CC 和离位峰阶段。它的两个主要缺点新近已被克服：其一是，用嵌入原子法已求得考虑了多体问题的相当可靠的（至少对金属是如此）原子间势能，并已用于 MDS（Diaz de la Rubia 和 Guinan，1991；Foreman 等，1992b）。其二是，现代超级计算机能力增大，现在能够处理含 10^6 个原子的相当大晶体，因此可以模拟铜中能量达 $T=25$keV 的离位级联（Diaz de la Rubia 和 Guinan，1991）。

然而，我们是用二体碰撞近似计算机模拟方法获得 CC 初期的大部分知识。在这些计算中，计算机一次跟踪一个运动原子与静止原子之间的不断分枝的碰撞序列，直到所有运动原子的碰撞后能量低于 T_d。图 9-14 是这种计算得到的反冲能大于 8eV 的所有原子轨线图。在此图的中心和周围清楚地显示出，随反冲原子慢化，两次碰撞之间的距离不断缩短。根据上述假设计算得到的 CC 也称为“线性”级联。在非晶态材料中，这种级联还可以用线性玻尔兹曼方程或 Monte Carlo 程序分析计算（TRIM 程序，Biersack 和 Haggmark，1980）。这种线性特征的一个重要结果是能量大于某 T' 值的反冲数量随 T/T' 线性地增大。在 9.4.2 节用这个特性估计能量为 T 的 PKA 的离位原子总数 $N_d(T)$。

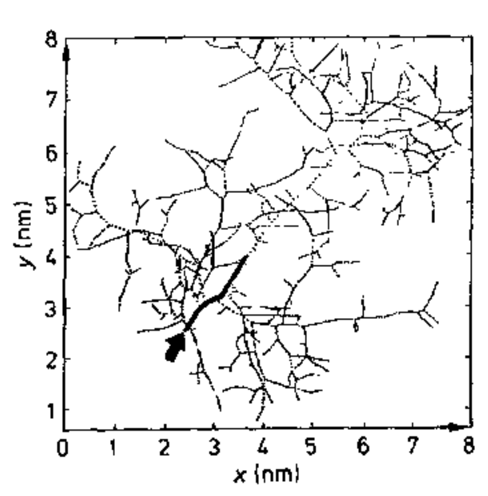


图 9-14 计算得到的 b.c.c. 铁中，$T=5$keV 的 PKA 击出原子轨迹在{100}面上的投影（Beeler 1983）。粗实线代表 PKA 的轨迹。点线为第二级击出原子的轨迹。细实线和点划线代表更高级击出原子的轨迹

能量在 $T=T_{sc}$ 值以下时，CC 是很紧凑的，即空位在线度尺寸为 PKA 射程量级的体积内。但是较大的 CC 要分枝或分裂成单独的次级级联。图 9-15 是这种级联结构的例子。级联分裂成次级级联的基本原因是：随着温度升高，产生能量较高的第二级反冲之前 PKA 经过的平均距离增大，甚至可能大于所产生的第二级级联的尺寸。然而这是一个统计过程，次级级联的产生是涨落现象。另一个影响级联结构的因素是平面隧道效应。在非晶态材料中的 CC 模拟可以判断是否存在这种影响。铜的这种模拟表明，晶体材料中级联的尺寸和纵横比只稍大于非晶态中的（Heinisch，1990）。

• p. 201 •

因为它们的形状不规则，所以很难明确估计 CC 的能量密度，θ_c，和空位密度，c_v。根据 CC 的线性特征，并且只计算被碰撞原子包围的体积（狭义定义），则这些密度应该为常数，例如铜的 $\theta_c \approx 2$eV/at，$c_v \approx 3$at%。另一个极端情况是考虑正好能容纳整个级联的规则平行六面体的体积，或分布有反冲原子的转旋体的体积。在这些体积定义下，较高 T 时的平

均密度随 $1/T$ 而下降(Winterbon 等,1970)。但是,这样的定义似乎带有某种人为性质,因为未考虑从 CC 到分离的次级级联或片区的局部损伤密度。

新近,Heinisch 和 Singh(1992)报道了系统的计算机模拟研究几种金属的 CC 结构与 PKA 能量的关系。用 MARLOWE 程序模拟了总计约 10^4 个 CC,他们已能求出有意义的局部空位分布统计平均值。为了避免肉眼观测 CC 的误差,他们定义"规则次级级联"的条件是:局部的空位密度必须高于平均值,并且次级级联之间的距离必须大于次级级联的直径。次级级联相互距离作了这样的定义:证明是大致分布在平均值约为 50 个原子直径范围,而与原子序数和 PKA 能量无关。更仔细地观察图 9-15 还可看出,次级级联内的空位分布不是球形的,而是次级级联本身含有分枝或片区,可以看作毗连的较小级联单元,也常称为"次级级联"。

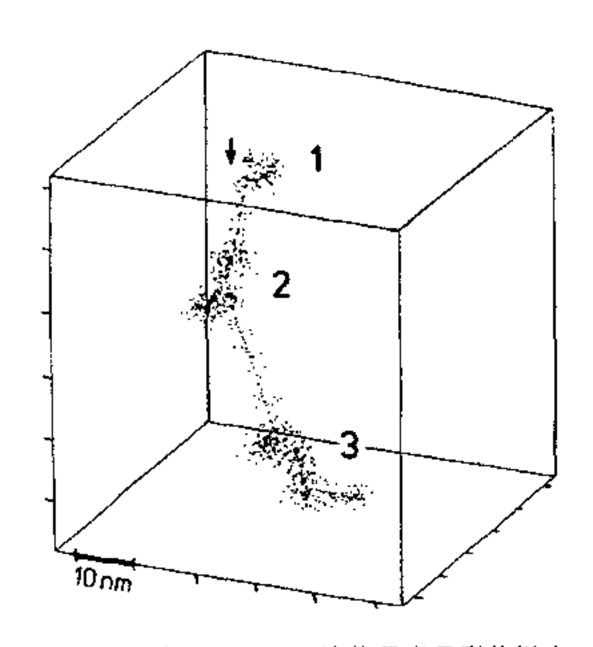


图 9-15 用 MARLOWE 计算程序得到的铜中 100keV 碰撞级联的三维图(Heinisch,1990)。粗点代表空位,细点代表 SIAs,所有空位-SIA 间距小于 0.8nm 的 FD 未绘在此图上(自发复合了)。可以看出有三个离得较开的次级级联(1 到 3),次级级联 2 和 3 分别含有三个片区

图 9-16 每个 PKA 产生的次级级联平均数与 T_{dam}的关系。以实线连接的数据点是用 MARLOWE 程序计算机模拟得到的值(Heinish 和 Singh,1992)

图 9-16 是这样计算得到的每个 PKA 的规则次级级联平均数,n_{sc},与损伤能,T_{dam},的函数关系[T_{dam}的定义见公式(9-2)]。观测到的线性关系是

• p. 202 •

$$n_{sc}(T) = \frac{T_{dam}}{T_{sc}} \qquad 当\ T_{dam} > T_{sc} \tag{9-5}$$

其中 T_{sc}是每个次级级联的平均损伤能。这个线性关系是 CC 的线性特征的直接结果。这意味着,当反冲能很高时,次级级联可以看作新的独立的损伤单元。Merkle(1976)引进这个概念,他还用 TEM 首次观察到次级级联。平均而言,每个这样的单元不但含有相等的反冲损伤能 T_{sc},而且含有相等数量的缺陷、原子体积等。

Heinisch 和 Singh(1992)也指出,T_{sc}约等于这样的 PKA 能量:高于这个能量时,CC 开始分裂成次级级联;低于时,CC 为一个整体。因为随原子序数(Z)增加,核阻止本领迅速增大,所以 PKA 的高能反冲之间的平均距离随 Z 迅速减小。这导致较重金属在较高的 T_{sc}值时才发生分裂成次级级联。从图 9-16 的数据可以求出铜和金的 T_{sc}值分别为 25 和 170keV。

9.4.1.2 离位峰

下面讨论 DC 的离位峰阶段。在此阶段二体碰撞模型是不适用的,主要用 MDS 描述 PKA 能量向离位峰内原子耗散过程和所产生的原子运动的集体性质。模拟计算表明所产生的离位峰中心很快就达到动能和势能间的均匀分配(一般在 0.25ps 内,即 1 到 2 个晶格振动内)。随后,在离位峰核芯内,可以用原子的平均动能等于$\left(\frac{3}{2}\right)k_BT_{sp}$($k_B$ 为玻尔兹曼常数)方法定义离位峰温度,T_{sp}。从图 9-17(b)可以看出,铜的离位峰中心最高温度达到四倍熔化温度 T_m=1356K。如此高的局部温度必定会在离位峰内存在(热)熔化区。Wolf 等(1990)曾指出,处在比热力学熔化温度高约 30%的过热状态时,晶格内存在机械切变(声子)不稳定性,能在一或几个晶格振动周期内发生固相到液相转变。

• p. 203 •

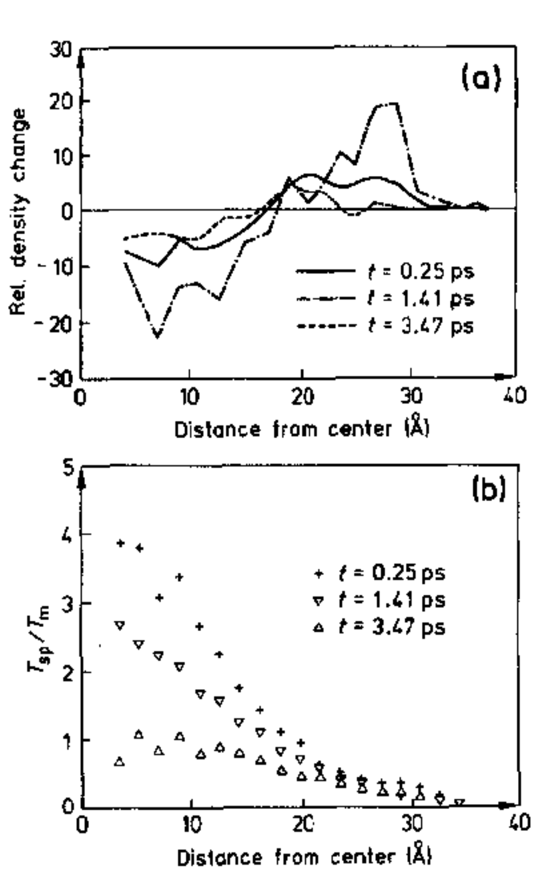


图 9-17 在铜中 5keV 离位峰在三个时刻的原子密度(a)和温度(b)的径向分布(MDS, Diaz de la Rubia 等,1989)

图 9-18 是金中 10keV MD 级联的中心横截面图,显示出这种类似液体的无序区,其周围为保存良好的晶格。在离位峰核芯内,可以用径向分布函数,$g(r)$,定量地描述局部原子排列;$g(r)$是在某一个原子体积内出现距离该原子 r 处的另一个原子的概率。图 9-19 是离位峰核芯内原于的 $g(r)$与液态铜(实线)的 $g(r)$比较。这两个函数之间惊人的相似性清楚地证明离位峰的类似液体结构。在 r=0.36nm 处(200)峰的消失,这充分证明晶体结构完全被摧毁;而在随后离位峰内熔体固化时,这个峰又在 MD 计算得到的 $g(r)$中出现。

• p. 204 •

MDS 也已证明,初生离位峰核芯内原子局部密度降低,例如对铜约降低 10%—15%[见图 9-17(a)]。为了平衡芯内原子稀释,在离位峰的周围形成一圈被压缩材料。从图 9-17(a)和 9-18 也可明显看出,这个高密度环是 CC 径向传播过程中产生的冲击波前沿(见图 9-18)。这个冲击波前沿的机械应力在瞬间达到理论临界切应力量级,$\mu/(2\pi)$,μ 是切变模量。

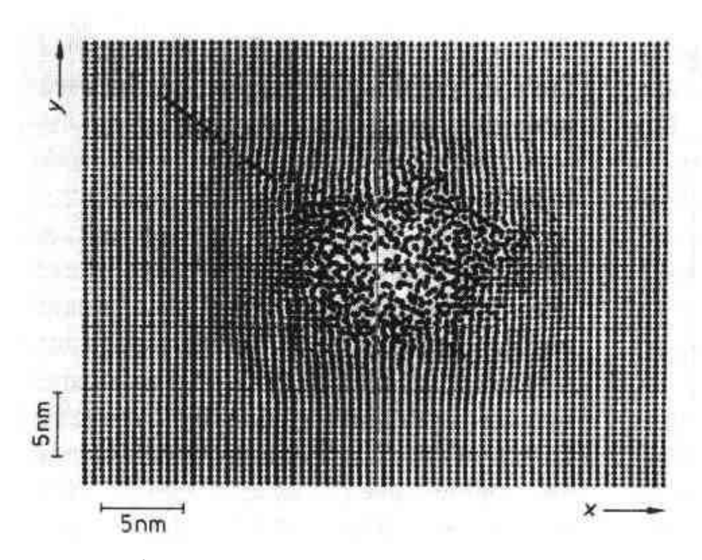


图 9-18 金中接近 10keV 级联中心的横切片内 3 层平面原子在 PKA 事件后 1ps 的瞬时原子排列结构在{100}面的投影。MDS，作者 Averback，私人通讯。注意，原子位置的 x 和 y 方向标尺略有不同，斜看这幅图可清楚地看出冲击波前沿和沿 RCS 的搅动

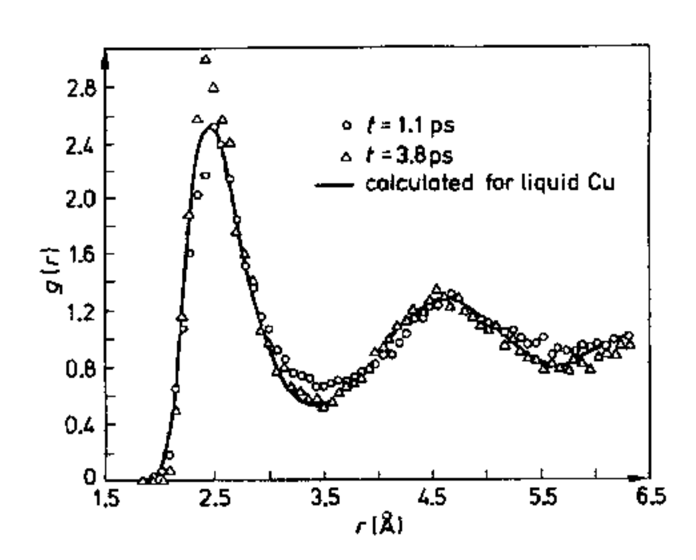


图 9-19 铜中的 5keV 离位峰内两个选定时刻的径向分布函数。(MD 模拟，Diaz de la Rubia 等，1989)

在描述初生离位峰后，我们现在讨论第一个冷却阶段，也称为离位峰弛豫阶段(表 9-1)。在此阶段(约持续 3ps)在熔化芯外面沉积稳定的间隙原子缺陷。芯的温度冷却到 T_m 以下，然而仍是液态，即处于过冷态。下面讨论间隙原子形成过程。因为有大量的自由体积，所以在熔化芯内不可能有间隙原子缺陷。只有从冲击波前沿射入周围晶格足够远的间隙原子才有机会逸出复合。因此，这个射出过程是决定形成稳定 FD 的主要机制。因为 DC 的原子数量守恒，所以在离位峰周围每个存活的间隙原子，最后必有一个空位留在离位峰芯内。

还未充分了解冲击波前沿产生间隙原子的机理。MDS观测到的并示于图9-20是RCS射出机制。这个过程与在9.3节讨论过的单个离位事件很相似。然而，铜中单个离位事件RCS产生的SIA只发生在密排方向〈110〉和〈100〉；而MDS结果表明沿〈111〉方向也能从级联射出RCS(见图9-20)。间隙原子与离位峰芯的距离主要决定于周围晶格的温度和原子间势能的细节。MDS得到铜的RCS典型平均长度为0.15和0.23nm，相当于沿〈110〉方向6和10个原子换位(Foreman等，1992a;Diaz de la Rubia和Guinan，1991)。

• p. 205 •

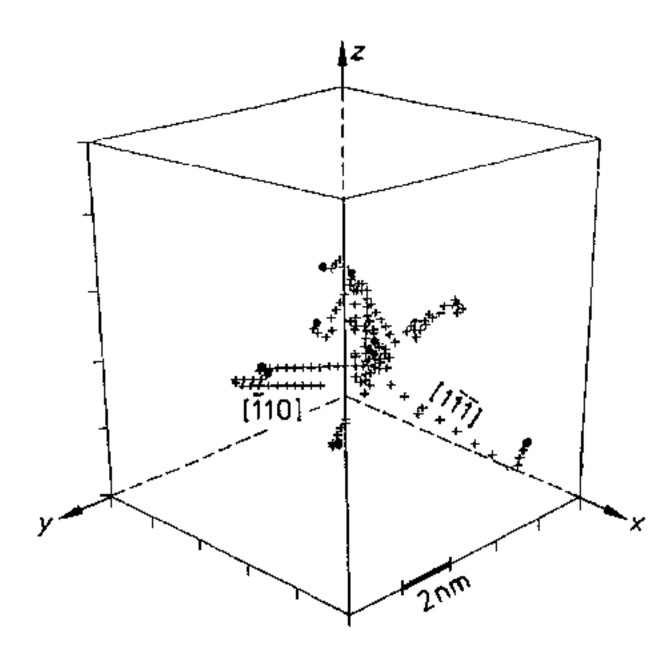


图9-20 铜中，5keV DC内发生原子换位的晶格位置(打叉处)三维图，中心熔化芯(未绘出)的半径约1.8nm。用圆点表示间隙原子最终位置(MDS, Diaz de la Rubia等，1989)

除了RCS机制外，新近MDS已发现另一种产生间隙原子的机制，即在离位峰周围以间隙原子团形式产生间隙原子(Diaz de la Rubia和Guinan，1991;Fereman等，1992b)。在这种机制中，自发地或通过单个SIA快速聚集，在冲击波前沿形成片状间隙原子团。间隙原子片具有完整{111}位错环的形状，因此沿它们的伯格斯矢量1/2〈110〉方向很易滑移。首先是滑离熔化的离位峰芯(见图9-21)，避免被复合。在随后的离位峰弛豫期间，当冲击波前沿的压力波弛豫返回和再度压缩已膨胀的离位峰芯时，这些环片也可能往回缩一些；但是为了避免复合，它们必须与正在收缩的熔化芯保持足够的距离，以避免被正在收缩的熔化芯吞并。周围隙间原子团与空位芯间弹性相互作用导致，具有与DC相切的Burgers矢量的环片择优形核和保存下来。总之，MDS表明，50%以上的残留SIA以小间隙原子团形式存在(见图9-22)；它们通过某种联合过程或通过吸收邻近RCS射出的单个SIA方式形成。从上面的叙述显然还可以看出，残留的稳定SIA数量和它们在单个缺陷和团簇之间的分布，不但与T_{dam}有关，而且还取决于所研究材料特有的力学和结构性能。

• p. 206 •

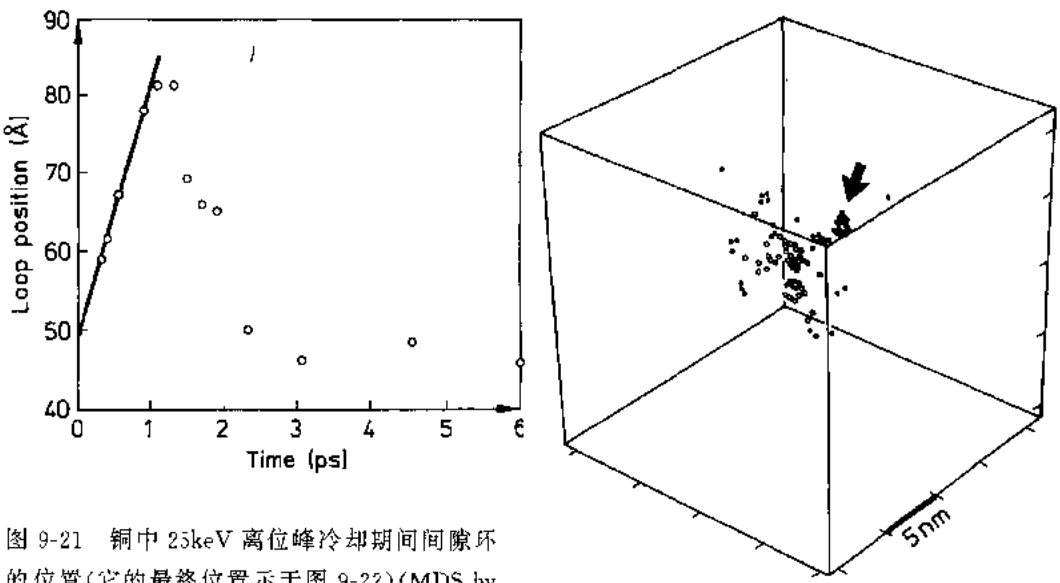


图 9-21　铜中 25keV 离位峰冷却期间间隙环的位置（它的最终位置示于图 9-22）（MDS by Diaz de la Rubia 和 Guinan，1991）。位置是指沿环的滑移方向〈100〉与离位峰中心的距离，实线表示如果以弹性常数 C_{44} 切变波的速度滑移，环应该处的位置

图 9-22　铜中 25keV DC 的空位（圆圈）和间隙（黑点）最终分布三维图（MDS，Diaz de la Rubia 和 Guinan，1991）。箭头指示{111}面上的 17 个 SIA 的间隙环

上面讨论了从离位峰周围射出间隙原子过程，下面再讨论热熔化芯。主要是通过热碰撞（声子）把离位峰芯的热量耗散到周围晶格中。在离位峰内电子也被加热。在金属中，由于电子在热传导中居主要地位，初看便会预计它将对离位峰冷却作出很大贡献；然而，根据 Flynn 和 Averback（1988）的讨论，决定性的参数是电子在熔体中的平均自由程 λ。液态 Cu 的 $\lambda=4.5$nm，而液态 Ni 和 Fe 的 λ 估计值分别是 0.8nm 和 0.55nm。λ 必须和离位峰核芯的尺寸 R_{sp} 相比较才能说明问题。如果 $R_{sp}<\lambda$，电子-声子偶对离位峰冷却没有影响，铜是这种情况的典型例子。但是如果 $R_{sp}>\lambda$，电子将在离位峰内作无规运动，每次碰撞获能量 $k_B\Theta_D$，其中 Θ_D 是德拜温度。如果 $R_{sp}/\lambda>5-10$，电子将以这种方式被加热到 T_{sp}。如果这种加热也使电子系统的简并能级被提高（即不再是费米能 $\gg k_BT_{sp}$），那么，特别是对 d 带金属，电子系统的热容将急剧升高，并且大部分 T_{dam} 被热电子迅速耗散，使离位峰内原子的温度相对较低。然而，除了这些定性考虑，几乎没有电子-声子偶对离位峰冷却所起作用的量化信息。虽然电子的作用可能是极重要的，但目前没有实验证据支持或反对它的作用。

用分子动力学模拟对离位峰的冷却进行过几次分析，例如对 Cu，从图 9-17(b) 能够看到大约 3.5ps 后，5keV 离位峰的中心温度已经降到低于熔化温度。最近，Alurralde 等人已经建立不同 PKA 能、不同金属的离位峰冷却模型。他们用二体碰撞程序确定碰撞级联的反冲能分布，然后把它转换成初始温度分布，再用经典的均匀介质热传导方程计算进一步冷却过程，即熔融区的体积和温度与时间的函数关系。计算中用 $C/(a\varkappa)$ 表示时间步长，从而避免需要直接知道每个原子的比热 C，平均原子距离 a 和热传导系数 $\varkappa$ 随温度变化的复杂关系。然而，由于碰撞级联中相变温度与热力学熔化温度相差很大，所以定义合适的

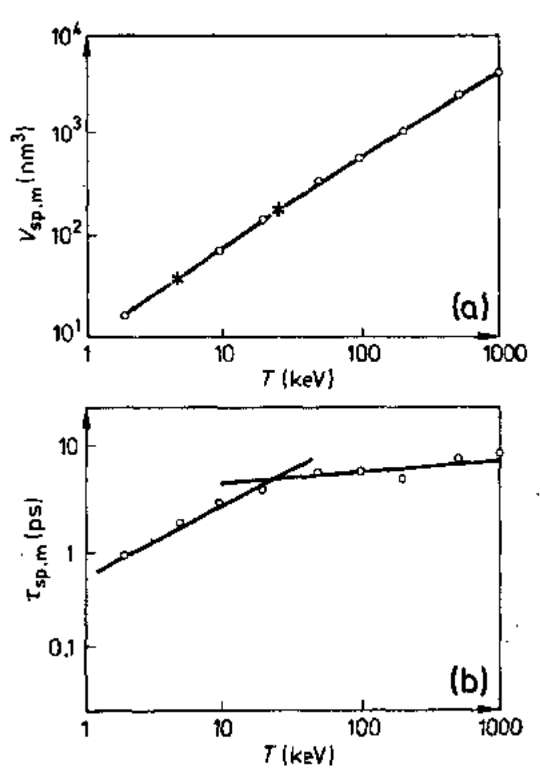


图 9-23 最大体积(a)和熔融区存活时间(b)。Cu 中不同 PKA 能量(T)的计算结果(Alurralde 等，1991)。(a)中"＊"代表分子动力学模拟的结果

熔化判据是困难的。例如，必须确定熔化区迅速扩展(声速 V_s 量级)所需要的最小过热(Protasov 和 Chudinow，1982)。另外，碰撞级联的部分能量用于加热电子，因此能量扩散比离子热迁移迅速得多。尽管有这些问题，这些计算表明按 $T_{sp}>T_m$ 区域定义的熔化区，首先进行少量扩张，一般约在 2ps 后开始收缩。图 9-23 示出 Cu 中计算得到的熔融离位峰最大体积 $V_{sp,m}$ 和时间 $\tau_{sp,m}$ 与 PKA 能量的函数关系，在离位峰温度 T_{sp} 降到低于 T_m 之前有上述关系。Cu 的这些结果与从分子动力学模拟得出的结果一致。如果对其它金属也忽略电子-声子偶，那么根据 Alurralde 等人(1991)报道的有关 Cu、Ni、Ag、Fe 和 Pd 的数据，可得下列近似关系：

$$\frac{V_{sp,m}}{V_a} \approx \frac{T_{dam}}{14k_B T_m} \qquad (9\text{-}6)$$

· p. 207 ·

也就是 $V_{sp,m}$ 随 T_{dam} 线性增加。根据方程(9-5)，当 $T_{dam}\gg T_{sc}$ 时出现这种线性关系并不出人意料；$T_{dam}\gg T_{sc}$ 时形成独立的次级级联。对较小的紧密级联，线性关系表示沉积在碰撞级联中的能量密度 Θ_{cc} 与 T 无关。这是线性级联的典型结果。$V_{sp,m}$ 与熔化温度 T_m 似乎也有一定关系。取每个原子的总能量(动能和势能)等于 $3k_BT_{sp}$，根据方程(9-6)，离位峰核芯最初可加热至 $T_{sp}\approx 4.7T_m$，但是，这是上限，因为忽略了部分 T_{dam}(20%－30%)已被耗散，进入熔体周围晶格，并且还假设传导电子未被加热。

从图 9-23(b)可看出，当 Cu 中 PKA 能量大于 20keV 时，计算出的存活时间 $\tau_{sp,m}$ 几乎是常数，这是由于级联分裂成次级级联，次级级联独立地进行冷却。图 9-23(b)中，当能量高于 $T\approx$20keV 时，$\tau_{sp,m}$ 少量增加，这反映出次级级联冷却的近邻效应。当 $T<$20keV，即紧密级联时，$\tau_{sp,m}$ 近似地有 $\tau_{sp,m}\propto T^{0.5}$ 关系。离位峰冷却速率增加引起 $\tau_{sp,m}$ 降低是因为随级联尺寸减小，表面积与体积比率增加。$\tau_{sp,m}$ 的精确含义和绝对值不容易确定，例如图 9-23(b)引用的数值是，通过把 Alurralde 等人给出的任意单元结果调整到 Diaz de la Rubia 和 Guinan(1991)给出的分子动力学模拟结果获得的。$\tau_{sp,m}$ 也不是表示全部熔体已经完全再结晶的实际时间。当淬火速率约为 10^{15}K/s，并且离位峰周围的温度梯度为 1000K/nm 时，熔体中预计会出现很大的过冷度。从分子动力学模拟来看，显然存在这种过冷。在离位峰冷却期间，温度已降到 T_m 以下，仍然观察到液相具有的径向分布函数[例子见图 9-17(b)和图 9-19]。尽管如此，$\tau_{sp,m}$ 可作为描述熔融离位峰体积特征的平均存活时间的近似值。

· p. 208 ·

另一个问题是，熔融离位峰核芯这个概念的最小离位峰尺寸为多少?定义熔融区所需

的一个准则是，熔融区内的原子数量至少应当与熔融区与晶体环境的过渡区的原子数可比较。设液相与固相过渡区的厚度为一个原子层，则可以得出与PKA 能量$T\approx0.5$keV 对应的$V_{sp,m}$最小值大约为$100V_a$。如果要求平均熔化寿命$\tau_{sp,m}$必须大于或等于液相芯以声速V_s量级固化所经历最短时间，则也能求得相似的最小值。

我们现在讨论离位峰冷却过程的最后阶段——液态熔融芯的凝固。所有分子动力学模拟结果指出，由于热量迅速耗散进入周围晶格，凝固过程进行得相当迅速。一般在10ps后，实际上离位峰中心温度已经降至环境温度。如Turnbull(1984)指出的那样，凝固期间熔融区前沿的凝固速度接近极限值V_s—熔融区的声速。熔融区-固相界面发生重排的频率与晶格振动频率在同一数量级。驱动如此快速凝固所需的过冷度估计为$\Delta T/T_m\approx0.3$，与Diaz de la Rubia 和 Guinan(1991)用分子动力学模拟得出的结果吻合。仅对纯金属或无序固溶体而言，界面原子在上述的短时间内重建初始晶体结构才是可能的；对较复杂结构，例如有序合金、非平衡相，可能是被淬火(见9.4.5节)。

离位峰内空位情况怎样?在离位峰弛豫阶段初期，空位以"自由体积"的方式分布在液相中。从观测到的核芯密度降低值可以估计得，这个"自由体积"最初与大于10%空位浓度相当(见图9-17a)。然而，在弛豫阶段，大部分"自由体积"被冲击波区压缩的晶格回弹填充了。离位峰弛豫阶段末期，由于稳定的SIAs已经沉积在熔化区外，近似地有相同数量的空位存留在熔化区。离位峰核芯固化时，这些空位被淬火，从而形成贫原子区(DZ)。然而，这些空位不是任意分布的。冲击波前沿向离位峰填充过程和结晶前沿的区域精炼过程，驱使空位向离位峰中心迁移(Protasov 和 Chudinov，1982)；条件适当的情况下，在那里空位聚集成不可迁移的空位团或环(例如见图9-22，图9-26和9.4.3节实验结果)。

9.4.2 损伤函数和dpa(每个原子的离位次数)定义

"实际"的损伤函数定义是，从随机的晶体方向开始的能量为T的PKA产生的平均Frenkle缺陷数，$\nu(T)$。$\nu(T)$必须与离位函数区别开来，后者的定义是能量为T的碰撞级联计算得出的离位原子数，$N_d(T)$。如9.4.1节讨论的那样，认为$N_d(T)$与$\nu(T)$等同是有疑问的，特别是当反冲能T较大时；此时离位峰效应显得重要。

Kinchin 和 Pease(1955)给出了第一个$N_d(T)$估计值。他们认为只要每次碰撞后，碰撞原子仍有比阈能T_d高的能量，也就是有足够的能量使碰撞原子从最后一次碰撞产生的空位逸出，碰撞级联中就会发生离位事件。这意味着平均而言，$N_d\approx T/(2T_d)$。考虑到电子能量损失[引入$T_{dam}(T)$，见方程(9-2)和图9-2]和碰撞原子不是硬球(乘以因子0.8)，人们可以得出以Norgett、Robinson 和 Torrens(Norgett 等 1975)命名的NRT近似

• p. 209 •

$$N_d(T)=\begin{cases}0.8\,T_{dam}/(2T_d) & 当\ T_{dam}>2.5T_d\\ 1 & 当\ T_d<T<2.5T_d\\ 0 & 当\ T<T_d\end{cases} \tag{9-7}$$

图9-24示出Cu的$N_d(T)$函数。PKA能量高时，N_d随T_{dam}线性增加；PKA能量低时，N_d将重演阈能取平均值($T_d=T_{d,av}$)时发生的单个离位事件。

目前，N_d被广泛作为标准方法用于计算每原子离位数，dpa(辐照剂量单位)。有关讨论可参见Garner 等(1990)。根据ASTM/E521-89(1989)，剂量单位dpa定义为

$$\text{dpa} = \int_{E_{min}}^{E_{max}} \int_{T_{d,min}}^{T_{max}} \int_{0}^{t} N_d(T) \mathrm{d}\sigma(E,T) \mathrm{d}\Phi(E,t) \mathrm{d}t \tag{9-8}$$

其中，$\mathrm{d}\sigma$ 是产生能量为 $T \sim T+\mathrm{d}T$ 的 PKA 的微分截面；$\mathrm{d}\Phi(E)$是能量为 $E \sim E+\mathrm{d}E$ 的辐照粒子通量；t 是辐照时间；E_{min}和 E_{max}分别是辐照粒子能谱的最小值和最大值。

经 N_d 定义把 T_d 引入 dpa 计算式中的；T_d 值已经被约定所确定[见表 9-3 和 ASTM/E521-89(1989)]。钢(Fe,Ni,Cr……)的 $T_d=40\text{eV}$，于是对快中子产生的典型反冲能有一个简单规律：$N_d \approx 10T_{dam}$，T_{dam}以 keV 为单位。遗憾的是，曾有几个研究小组在计算 dpa 时使用不同的 N_c 和 T_d 约定值。为了避免进一步混淆，极力推荐使用 ASTM/E521-89 的约定值。

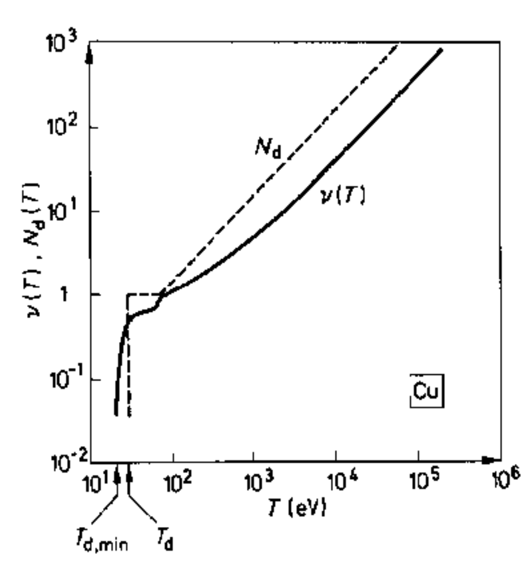


图 9-24 Cu 的损伤函数 $\nu(T)$和离位(损伤)函数 $N_d(T)$。虚线表示 $T_d=30\text{eV}$(表 9-3)时，由方程(9-7)得出的 N_d 曲线。$N_d(T)$乘以从图 9-25 估计得出的 $\xi^0(T)$，得到"实验"损伤函数 $\nu(T)$(实线)；对于 $T<100\text{eV}$，通过评估实验阈能表面(king 等人，1982)获得 $\nu(T)$。箭头指示 $T_{d,min}$ 和 T_d 值

• p. 210 •

我们现在讨论损伤函数 $\nu(T)$；它的实验数据主要来自低温辐照后电阻测量。辐照温度要足够低，使辐照产生的缺陷被冻结。用不同粒子辐照，例如电子、轻离子和重离子、热中子和快中子，得到覆盖不同传递能量 T 范围的反冲谱(见图 9-3 和 9-4)。图 9-25 收集了铜的损伤率实验数据。反冲能中值 $T_{1/2}$(见 9.2.2 节)被用来描述不同反冲能谱的特征；dpa(见公式 9-8)作为辐照剂量的量度。Reily 和 Jung(1977)引进损伤效率 $\xi^0(T_{1/2})=\langle\nu\rangle/\langle N_d\rangle$，其中符号$\langle\ \rangle$表示对以 $T_{1/2}$为中心的反冲能谱求平均。从图 9-25 可以清楚地看出，随 $T_{1/2}$增加 ξ^0 降低，直到 $T_{1/2}>20\text{eV}$ 时，ξ^0 变成常数 $\xi^0_{hn}\approx 0.25$。次级级联形成时的 ξ 值为常数，其它元素的 ξ^0_{hn}值收集在表 9-3 中。

为了进行比较，图 9-25 还给出用分子动力学模拟获得的不同 PKA 能量的 ξ^0 值。与实验得到的 $\xi^0(T_{1/2})$值相比，它们比较陡的初始降低，这与轻离子的 T 能谱被湮没和 $T_{d,min}<T<2T_d$ 的贡献较大相一致。这也是当 $T_{1/2}$在 $T_d=30\text{eV}$ 附近时，电子辐照的 $\xi^0>1$ 的原因。从图 9-24 也可以看出，在这种情况下，N_d 低估了实际的缺陷产量。

T_d/ξ^0_{hn}是快中子产生稳定 Frenkel 缺陷所需的平均能量，它是高反冲能时产生缺陷的特征量。从表 9-3 可以看到，对大多数金属这个能量是 $T_{d,min}$的 4—8 倍。如在 9.4.1.2 节解释的那样，较大离位级联产生的缺陷平均数目只取决于离位峰冲击波前沿发射的 SIAs 数；这些 SIA 必须离冲击波前沿足够远，使在弛豫和冷却期间不被炽热的离位峰核芯合并和复合。因此，T_d/ξ^0_{hn}不能直接与产生一个孤立 Frenkel 缺陷的最小反冲能 $T_{d,min}$建立直接关系。类似地，当能量小于 $T_{1/2}\approx T_{sc}$时损伤效率增大，反映了 SIA 能够更容易地从小离位峰逸出。在离位级联中心，直接产生间隙型缺陷的离位概念对炽热液态离位峰核芯不适用。

• p. 211 •

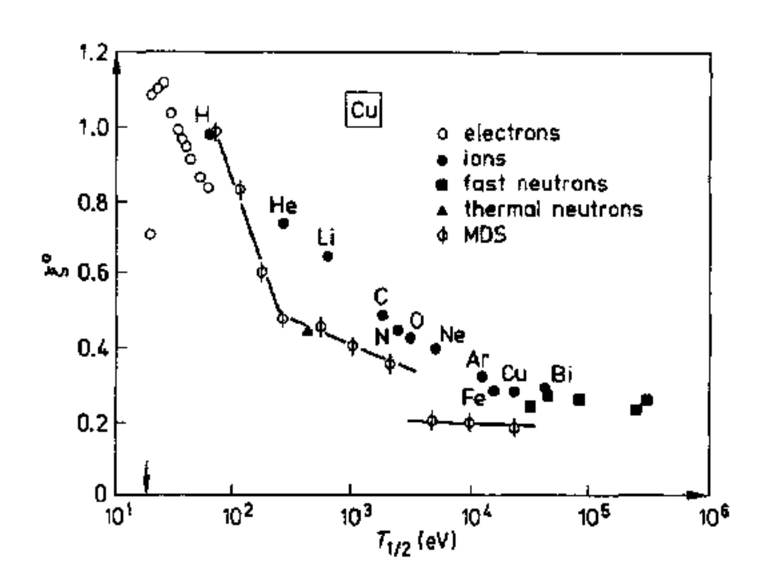


图 9-25 Cu 中损伤效率 ξ^ν(也就是每个 dpa 产生的 Frenkel 缺陷数)与反冲能中值 $T_{1/2}$的函数关系。从 4.2K 不同粒子辐照样品的电阻测量值推算出;Averback 等(1978)和 kinney 等(1984)进行数据处理时,取 $T_d=30$eV 和 $\Delta Q_{FD}=2.5\mu\Omega m$。实线联接的符号分别表示 Foreman 等人(1992b)和 Diaz de la Rubia 以及 Guinam(1991)用分子动力学模拟得出的结果。用重离子,例如 500keV 铜进行辐照,$T_{1/2}$是导致部份离位级联重叠的(二次)反冲。如果注入离子作为一个 PKA 来计数,Cu 的数据点必须绘在 $T_{1/2}=T_{dam}=240$keV 位置

为了从测量不同辐照粒子损伤率得出实验损伤函数,$\nu(T)$,需要对不同的反冲能谱进行简化;但它的准确性可能不高。然而,图 9-24 所示 $\nu(T)$曲线的定性特征应当是正确的。能量低时,$\nu(T)$由阈能表面 $T_d(\Omega)$的详细形状决定。$\nu(T)$在 $T_{d,min}$附近迅速增加,这反映了在"容易"晶向⟨110⟩和⟨100⟩(Cu)反冲开始产生缺陷。$\nu(T)$曲线的第一个平台反映了在容易移位的倾角窗口间 $T_d(\Omega)$迅速增加(见图 9-12)。当 T 超过"不容易"离位方向的阈能时,例如⟨111⟩附近,缺陷产量再一次增加;并且当单个离位耗尽时,曲线又出现平台。随后的增大是由于开始发生多级离位。当 $T\approx T_{sc}\approx25$keV 时,如 9.4.4 节说明的那样,级联分裂成次级级联。在这种较高能量情况下,n_{sc}[见方程(9-5)]和 $\nu(T)$都随 T_{dam}线性增加。

人们经常用简化理论计算 $\nu(T)$,例如用快速 MARLOWE 程序计算。这些计算建立在二体碰撞近似基础上,没有考虑离位峰阶段原子重排。通过省略所计算的碰撞级联中间隔小于选定距离的所有空位和离位原子的方法,能够近似处理这种原于重排。适当地选择复合距离,用这些模型能够正确地求出稳定 Frenkel 缺陷数,还能得出周围存在间隙原子的富空位贫原子区;但是它们不能描绘缺陷排列的细节,如空位或间隙原子团形成和离位峰内大量的原子混合(见 9.4.4 节)。

9.4.3 离位级联的缺陷分布

研究离位级联内缺陷排列的实验技术主要有三种:场离子显微镜(FIM)、透射电子显微镜(TEM)和漫散射 X 射线衍射(DXS)。

FIM 是唯一能达到原子分辨率的技术。它把原子的点投影图像投影在半径为 5—30nm 的近似半球形尖端表面。为了获得稳定 FIM 图像，尖端要冷至低温，并且所用材料的蒸发场必须高于成像气体电离场。用难熔金属如 W，Pt 和 Ir 进行实验大都获得成功。

增加电压，从而通过场蒸发效应从表面剥离原子，使我们能够仔细观察样品内部结构；以这种方式，可能实现一个原子一个原子地解剖大约 10^5nm^3 范围内样品的内部结构，并且绘出间隙原子和空位排列的三维图形。Seidman 等人(1987)对原位离子注入 W 和 Pt 尖端产生的离位级联进行过最广泛的研究。图 9-26 示出 W 中贫原子区内典型的空位排列方式。虽然不同的离子产生大约总量相等的空位数，但它们的排列迥异。W 轰击产生高密度碰撞级联，导致贫原子区内平均空位浓度 $\langle c_v \rangle = 27at\%$。因为较轻轰击粒子平均自由程较长，它们产生的碰撞级联分布更广，例如，Cr^+ 离子的贫原子区为 $\langle c_v \rangle = 3.6at\%$。含有空位的体积形状颇不规则。如图 9-28 所示，这种贫原子区体积可以用环绕每片缺陷的最外层空位的平行六面体堆积方法定义。这个体积也用来定义前面给出的平均空位浓度。随着碰撞级联尺寸增大，级联发生分枝的趋势变得很明显，例如图 9-26(b)。

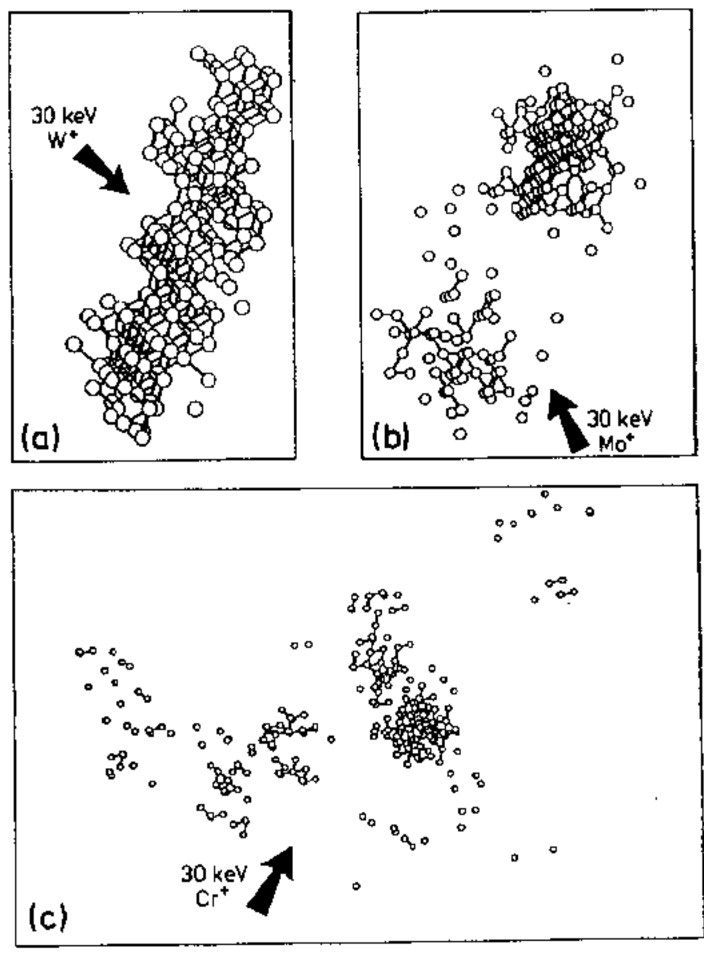


图 9-26　FIM 测得的单个 DC 中典型的空位排列形象化图示(Seidan 等，1987)。在 18K 钨中注入 30keV 不同离子产生的 DC。圆圈代表空位，短杆连接最邻近的空位。为了清晰，省略周围晶格。(a)，(b)和(c)的对角线尺寸分别是 4nm，6.5nm 和 17nm。每种情况的空位总数大约是 155 个

· p. 212 ·

贫原子区内空位不是随机分布的。图 9-27 示出不同注入离子所产生的空位径向分布函数 $g_v(r)$。$g_v(r)$是环绕每个空位的晶格位置，被距离为 r 的壳层中的另一个空位占据的概率。对随机分布的空位情况，$g_v(r)$应当是常数（$=\langle c_v\rangle$）。缩小空位间隔时观察到 $g_v(r)$ 增大，这一事实清楚地表明空位在贫原子区内有成团倾向。在较高能量密度的碰撞级联中，成团效应更加显著，例如，30keV W^+注入 W 产生的空位的最邻近壳层的 g_v 增加至 30at%。观察较高能量的 W^+，例如 45keV 和 60keV，以及 20keV 自离子轰击 Pt 尖端所产生的贫原子区，偶而可看到空位倒塌形成位错环。

· p. 213 ·

只详细研究过金属 W 中离位级联的 SIA 分布。图 9-28 示出最成功尝试的结果。该图给人的印象是 SIA 沿密排晶向，经长程换位碰撞序列，以单个 SIA 形式产生。图中 SIA 与贫原子区的平均距离是 16nm。但是只要 25%SIA 就能平衡离位级联中观测到的 160 个空位，余下的可能在 FIM 的尖端，因此看不到；也可能在缺陷产生或进行 FIM 解剖时被驱离尖端。因此，虽然图 9-28 清楚地显示了长程换位碰撞序列的存在，但在推广这个结果时应当慎重。而且，从 FIM 尖端观测到的空位总数计算出的 $\nu(T)$值，比从低温中子辐照大样品获得的值大得多(3 倍)。也许在 FIM 尖端，DC 发射的 SIA 在附近表面损失，因此

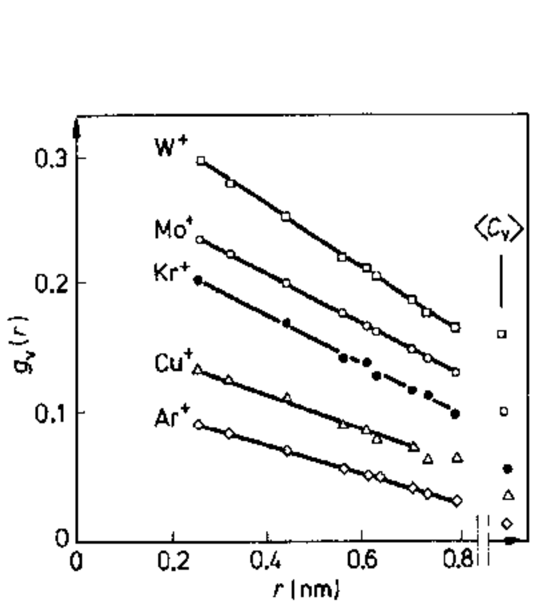


图 9-27　W 中径向空位分布函数 $g_v(r)$与空位至第 9 邻近壳层间隔 r 的函数关系(Seidan 等，1987)。用统计方法计算 30keV 注入粒子产生的单个 DC 方法获得各种离子的数据。K_r^+ 的能量是 15 和 75keV。在图的右边示出平均空位浓度$\langle c_v\rangle$

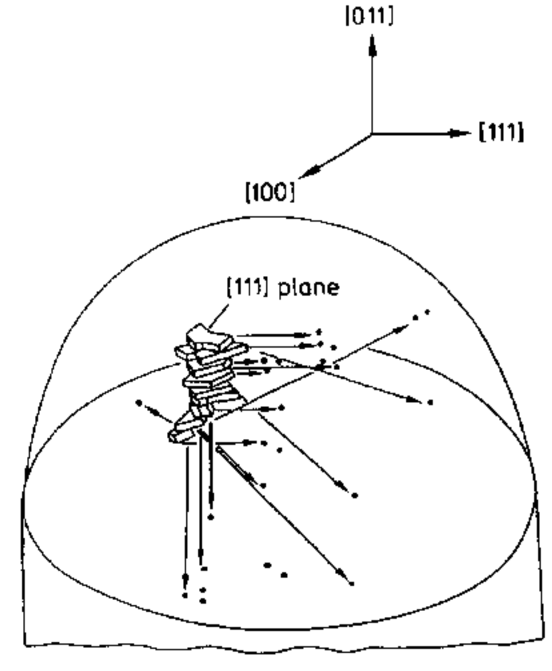


图 9-28　在 18K 把 20keVW^+注入 W 尖端(半径 15nm)产生的 25 个 SIA 的位置的等轴投影图。入射离子束几乎垂直于纸平面。所有观测到的 160 个空位包含在平行六面体堆积中，紧靠富空位区观测到 17 个 SIA(图中未示出)。指向其它 SIAs 的箭头表示〈111〉和〈110〉方向的 RCS(Seidan 等，1987)

提高了贫原子区空位的存活概率。

· p. 214 ·

我们现在讨论 X 射线漫散射技术。从原理上讲，我们能够分别从(000)反射(小角度散射)和较高次 Bragg 峰(黄昆漫散射)附近缺陷引起的散射强度，直接获得未倒塌空位和间隙原子的径向分布函数。Wallner 等人(1989)和 Peisl 等人(1991)对 4.5K 快中子辐照的 Al，Cu，Mo 和 Fe 进行过这样的测量。中子辐照样品中，离位级联宽广的尺寸分布妨碍定量评估以 $g_v(r)$ 和 $g_i(r)$ 表示的散射数据，或求得间隙原子和空位团尺寸。但对 Al 和 Fe，这些研究表明，典型 DC 中的 SIAs 主要以小缺陷(单个和约 50%双间隙原子)形式存在，平均局部浓度分别是 $\langle c_i \rangle \approx 0.01$at%和 0.1at%；Cu 的情况则相反，观察到 SIAs 有很强的形成原子团倾向，估计每个原子团中平均含 14 个 SIAs，估计 $\langle c_i \rangle \approx 0.2$at%。

最后讨论 TEM 技术。该技术是鉴定辐照诱发的显微组织变化特征的最通用实验方法。已经建立的 TEM 技术，可测定特定团簇是空位的或是间隙原子的、它们的尺寸和几何形状，例如，确定位错环的 Burgers 矢量和惯析面。研究单个离位级联内的初生缺陷时，需要辐照剂量低(避免重叠效应)，并且在低温进行辐照和观察(避免热缺陷反应)。仅有几个实验能满足这些条件。Vetrano 等人(1989)进行过在 30K 原位注入 100keV 离子实验。他们在 Cu，Ni 和 Fe 中观察到小环，这归因于离位级联中空位团倒塌。缺陷产量(定义为每个入射离子产生的可见环数量)对 Cu，Ni 和 Fe 分别是 0.4，0.04 和 0.01。Shimomura 等人(1990)在 20K 把 14keV 中子辐照的样品低温下转移到 TEM，在 Au 和 Cu 中观察到缺陷团；但在 Ni，Fe，Mo 和 V 中未观察到。Au 中的缺陷团经鉴定是间隙原子环。但是，根据观测到的环尺寸与温度的关系和与剂量的非线性关系，他们的结论是，这些可观察到的间隙原子团不是直接在初生离位级联中形成的，而是在随后的辐照或观察期间由观察不到的较小核长大。

大多数用 TEM 观察中子和离子辐照样品缺陷团工作是在室温下进行的。English 和 Jenkin(1987)、Jäger 和 Merkle(1988)、Kiritani 等(1990)和 Phythian 等(1991)对大量的研究结果进行了综述。在室温 TEM 视场中，通常以空位团为主，这是单个离位级联的残片。这些空位团的数量和尺寸对辐照温度、样品厚度、TEM 照射时间和辐照通量变化都很敏感。这些观察表明，初生缺陷排列是观察不到的；大多数缺陷团必须首先通过更多的缺陷累积，长大后才能成为可见缺陷团。显微镜视场中缺陷团的探测极限某种程度上依赖于操作和成像条件，约为 1nm，这相当于每个缺陷团约含 10^2 个空位。观察到的产额因子，Y，只表示每个入射离子产生的缺陷团(或团簇)中能够长大或转变成可见尺寸那部分缺陷。f.c.c. 金属 Cu，Ag 和 Au，100keV 自离子辐照，典型的 Y 值约为 1；而 Ni，Pt 和大多数 b.c.c. 和 h.c.p. 金属的 Y 值要小一个数量级。产生这种差别的原因目前未获解释，特别是 Ni 与 Cu，Pt 与 Au 之间的差别。每种情况原子质量相似，而且分子动力学模拟表明对 100keV DC 应有相似的缺陷数量和结构。

· p. 215 ·

注入能量高时，可观测到单个离子一次射入形成几个空位团聚集成群。图 9-29 示出 Cu 中的这种现象。这归因于离位级联分裂成次级级联，每个次级级联形成独立的可见 SFT。对不同离子辐照的每个空位团群形成的 SFTs 数量进行仔细的统计表明，当 T_{sc} = 29keV 时，方程(9-5)与实验结果一致(见图 9-30)。类似地分析 14MeV 中子辐照 Cu，得出

T_{sc} = 21keV (Kiritani 等，1990)，这个值与 Cu 的 T_{sc}理论值 25 吻合。但是，Cu 似乎是一个特例。在 T_{dam}值相似情况下，Au 中每个空位团群含可见空位团数量是 Cu 的 2 倍(Kiritani 等，1990)；但是它的 T_{sc}理论值比 Cu 大 8 倍！很明显，这些 TEM 研究解释了在比理论上定义的规则次级级联更细小尺度上的缺陷密度波动现象。这与观察到的金中缺陷团之间的距离比铜中的小是一致的。显然在 Au 和 Ag 中，以前作为规则次级级联定义的损伤单元，产生了几个在 TEM 中可见的空位团。通常它们也被称为次级级联，然而在我们的定义中，它们有点类似次级级联的片区。

• p. 216 •

曾试图用 TEM 研究 RCS 的射程。用低能离子(1～10keV)轰击取向不同的晶体，在其表面达到很高的剂量，使入射样品内部的自间隙原子能够形成用 TEM 可观察的原子团。在间隙原子团纵深分布的系统研究中，Hertel 等人证明自间隙原子沿 Cu 的〈110〉晶向射入深度约 18nm；沿 Nb 晶体的〈111〉和〈100〉方向射入约 20nm。然而，仅有很小份额(10^{-3}—10^{-2})辐照产生的 SIA 最终形成可观察到的原子团。因此，所引述的距离不能代表 DC 中 SIA 与空位的平均距离。这也可能用低能隧道效应解释(Bullough 等，1987)。



图 9-29　在 300K、1.5MeV Ar^{2+}离子辐照薄 Cu TEM 样品观测到的四面体堆垛层错群。总剂量为 $2\times10^{16}Ar^{2+}/m^2$(Ishida 等，1991)

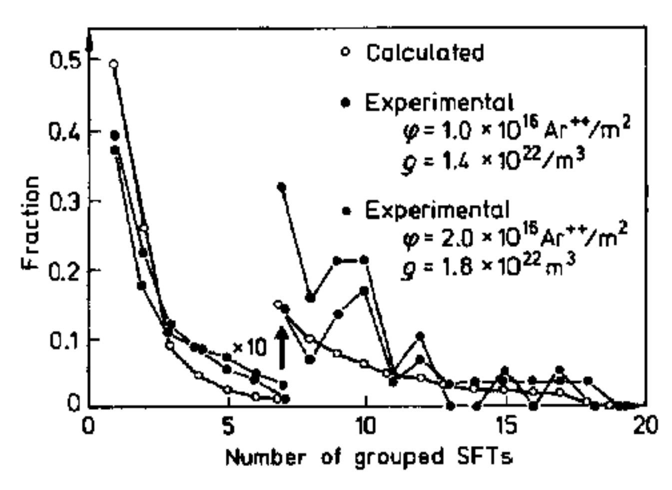


图 9-30　在 300K、1.5MeV Ar^+辐照 Cu 中观测到的每个空位团群的 SFTs 数量分布。从方程(9-5)的 n_{sc}平均值求得计算点的值，由屏蔽卢瑟福散射和 T_{sc} = 29keV 计算得反冲谱。φ 是辐照剂量；ρ 是观测到的堆垛层错总密度

总之，虽然缺乏可靠的量化数据，但是实验结果定性地支持了从分子动力学和其它模拟技术获得的 DC 缺陷分布的一般特征。贫原子区内的空位团和倒塌、次级级联的形成、置换碰撞产生间隙原子，以及间隙原子团的形成动力学，已经得到明确的鉴定。

9.4.4　离位峰内原子混合

在离位峰寿期内，存在大量的原子迁移，离位级联内原子的最终位置常常与初始位置偏离 δr。这导致级联混合；在其技术应用中称为离子束混合(IM，ion-beam mixing)。最近，成功地用离子束进行工业材料改性，已使人们对 IM 技术产生日益浓厚的研究兴趣(见

Williams 和 Poate 的综述,1984)。

在离位级联中,碰撞和扩散引起的原子位移在本质上都是随机的,所以,IM 可以用所有相关原子的位移均方和 $\Sigma\delta r^2$ 定量表示。因为 $\Sigma\delta r^2$ 随级联尺寸和初级碰撞原子的能量增加而增加,所以定义一个归一化的量是比较合适的。这个量称为混合效率

$$m = \frac{\Sigma\delta r^2}{6T_{\text{dam}}} = \frac{\langle Dt\rangle}{V_a \Phi t F_d} \tag{9-9}$$

其中,$6\langle Dt\rangle$是每个原子的均方位移;例如可用标记扩散实验测得。在辐照期间,剂量为 $\Phi\cdot t$ 的粒子,在与表面垂直的单位长度上积累的损伤能为 F_d,V_a 是原子体积,$V_a\Phi F_d$ 是单位时间内一个原子接受到的损伤能。

对于纯碰撞混合,可以认为 $m\approx\eta_{\text{repl}}d^2/(15T_d)$,其中,$d$ 是平均跳跃距离。η_{repl}是每个 dpa 的原子被置换次数。取 $d\approx0.5\text{nm}$,$T_d\approx40\text{eV}$,并且 $\eta_{\text{repl}}\approx2$(见 9.3.3 节),可以得出 $m\approx0.008\text{nm}/(\text{eV}\cdot\text{at})$。这个值比表 9-3 给出的实验值小得多。从这个差异可以看出,碰撞级联中撞击反冲过程对离子束混合不重要。因此,主要贡献来自离位级联的离位峰阶段。这也被分子动力学模拟所证实(Diaz de la 和 Guinan,1991)。分子动力学表明在单个级联内,在 0.3～4ps 范围内混合效应增加,然后保持常数;这说明混合主要发生在离位峰熔化阶段。用分子动力学模拟得到,铜中 25keV 离位级联的 $m\approx0.1\text{nm}^2/(\text{eV}\cdot\text{at})$,仅比实验值小 2 倍。考虑次级级联区离位级联的其它特性,m 值应与 T_{dam}无关。另一方面,因为 $T_{\text{dam}}<T_{\text{sc}}$,所以分子动力学模拟给出 $m\propto\sqrt{T}$(Diaz de la Rubia 和 Guinan,1991)。显然,较小的离位峰核芯中,较短的平均熔融时间限制了离位级联内原子扩散。曾观察到 m 和 $\tau_{\text{sp,m}}$ 与 T 有相同的函数关系,$\propto\sqrt{T}$(见 4.1.2 节),这有力地支持了上述结论。

· p. 217 ·

用假设在离位峰内与温度有关的特定扩散过程方法(例如液态扩散或辐照加速扩散),进行过几次建立 IM 模型的尝试。离位峰内径向温度分布随时间变化作合理的假设后,用对离位峰寿命和它的体积求平均方法求得相应的扩散系数。虽然这种计算的定量可靠性仍然相当差,但是至少能够定性地解释,随轰击离子的质量增加或基体熔化温度降低 IM 增加的现象。

可用双层、多层和标记试样方法进行 IM 的实验研究。大多数情况下采用在基体上蒸发沉积一薄层另一种材料的方法制备试样。理想的标记试样由嵌于基体的原子尺度薄层组成。随后,试样用穿透性快离子辐照,测量不同材料之间的互扩散。既可直接用卢瑟福背散射法测定,也可用二次离子质谱仪、俄歇谱仪、放射性示踪分析法测定;同时对扩散区进行溅射侵蚀。在涂层样品中,在某些有利情况下(如果混合不受界面控制)可求得化学互扩散系数。双层混合实验的综述见 Von Rossum 和 Cheng(1988)。

标记试验一般易于解释。如果标记原子稀释得很快,并且化学反应可以忽略,则它们的分布可以用简单高斯函数描述。高斯变量应随辐照时间线性地增加,并且直接给出 $2\langle Dt\rangle$值,由此能够计算出(9-9)式定义的混合效率 m。曾进行过大量的离子束混合实验,Kim 等人(1988)和 Averback(1986)对实验结果作过总结。在自离子诱发的离位级联中,基体原子的非热扩散的典型值列于表 9-3。如果转换成 η_{repl},就可得出每个离位事件有 30～300 次换位。和前面讨论的相比,这些值太大,不能代表碰撞换位,例如碰撞级联中的换

位碰撞序列。这种情况被下面的观察所证实。

(1) 无长程置换碰撞的非晶态薄膜中,观测到和晶态薄膜相似的 m 值(Averback 和 Seidman,1987)。

(2) 给定基体,例如 Cu,但用不同的标记物,m 值随杂质的热扩散系数增大。而与标记层的原子质量没有关系。这表明碰撞效应不重要,而热扩散跃迁可能是重要的。

· p. 218 ·

(3) 观测到的 m 值随沉积到标记层原子附近的能量密度降低而减少。分别用 300keV 的 Ni^+ 和 O^+ 离子束辐照,Ni 中的 ^{63}Ni 的离子束混合系数分别为 $m=0.1$ 和 $m=0.0025nm^2/(eV\cdot at)$。因为较轻的 O^+ 离子束主要产生 $T<T_{sc}$ 的初级碰撞原子,这种降低和前面讨论的建立在熔融扩散基础上的理论预测的 m 值一致。用相同的能量密度沉积在标记层上,比较熔化温度差别较大的基体的 m 值(例如对 Mo 和 Ag 分别为 $0.004nm^2/eV$ 和 $0.04nm^2/eV$),可以看出(9-6)式定义的熔融体积对 m 值有很大影响。

总之,实验和分子动力学模拟结果都表明,液态芯中的扩散跳跃对离子束混合起主要作用。由此可以看出离位级联中离位峰概念的重要性。

9.4.5 离位峰的相变

辐照产生亚稳定相是活跃的研究课题,特别是在与离子掺杂有关的方面。以下我们主要讨论有序合金在辐照时转变为无序相或非晶态相。最近的综述见 Nastasi 和 Mager (1991)、Okamoto 和 Meshii(1989)以及 Schulson(1979)。在元素和化合物半导体中也观察到辐照诱发非晶态化。然而,有关它们的讨论超出了本文范围。

辐照诱发无序(RID)和非晶态(RIA)是相当复杂的现象,在目前只有定性的了解。它们的复杂性归因于两个事实:

(i) 首先,有两种不同途径产生 RID 和 RIA。

第一个途径是用快离子或中子辐照,这时 RID 和 RIA 是液态似的离位峰核芯快速冷却的结果,无序或非晶态区被局部淬火;类似宏观的薄片激冷。随着辐照剂量增加,样品逐渐被这样的区域填充,直到整个样品成为无序或非晶态。第二个途径是高速电子辐照,这是常用方法。其特点是在辐照期间点缺陷,特别是离位原子不断地积累。首先仅仅引起无序化;在达到无序化的临界值后,整个样品均匀地转变成非晶态。第一个途径也能够用局部超过离位级联内引发非晶态化所需的临界无序量来描述。其净结果和上述的熔体淬火过程相似。目前,没有确切的证据支持或反对较大离位级联中熔体淬火或临界无序化模型。

(ii) 第二,大多数实验是在较高温度下进行的,这时辐照诱发的点缺陷能够热迁移,因此它们能够回复到初始的平衡相,并与(i)所描述的机制相竞争。以这种方式,可能建立部分无序或非晶化的稳定状态。另外,可能存在不同的动力学途径,这可能导致辐照诱发的亚稳态相的性能变化。

· p. 219 ·

有几种实验技术可用于鉴定辐照样品的无序化或非晶态化程度:电子、X 射线或中子散射的超点阵反射或漫散环的强度测量;磁化强度测量(例如对 Ni_3Mn);在出现隧道效应的条件下卢瑟福背散射测量和间接的电阻或宏观密度测量。此外,在透射电镜下的超晶格

反射暗场照片中，无序区域能够以黑点的形式直接成像。典型图例示于图 9-32。

RIA 和 RID 实验得出的概貌如下：

(1) 在低温离子损伤情况下存在两类有序合金：一类表现为辐照无序化，另一类表现为辐照非晶态化。在任何情形下都没有观察到有序合金中仍保持长程有序。辐照无序化合金的例子有 Cu_3Au，Ni_3Mn，Ni_3Al 和 Cu_3Pd；辐照非晶态化的合金例子有 NiTi，NiAl，FeTi，CuTi，$NiAl_3$，$AuIn_2$，$TaSi_2$，$MoSi_2$，RuSi，RuTi 和 RuZr（完整的清单见 Okamoto 和 Meshii，1989）。有意思的是辐射无序化合金一般是有序固溶体（Ni_3Al 除外），在低于各自熔点 T_m 的 $T_{ord\text{-}diso}$（有序-无序转变温度）时发生热无序转变。另一方面，辐照非晶态化合金是典型的金属间化合物，直到 T_m 仍保持有序。显然，在辐照无序合金中，熔融的离位峰核芯外延结晶，总的晶格结构与它周围的相同，但不同组分没有分离成不同的亚晶粒。在随后的冷却过程中，这种化学上无序的晶格结构被淬火固定下来。然而，如果在能量上是较不利于形成这种无序结构，则液态结构就被以非晶态相（玻璃）形式保存和冻结下来。

1986 年 Johnson 论证了只要无序和有序态的焓差大于非晶态与有序相的焓差，发生辐照非晶态化是可能的。近似地可用熔化潜热估算出后一个焓差值，并用平均场描述有序一无序转变。非晶化的临界条件可以用 $T_{ord-diso}>T_m$ 表示，这与 RID/RIA 合金分类的上述经验规则相同。当然，上述能量关系是近似的，例如没有考虑无序或非晶态区与周围有序晶格的界面能。

还有界于 RID 和 RIA 之间的情况。例如 Zr_3Al 和 NiAl，在低温时离子轰击下，首先发生无序化，随后在超过临界剂量（约 0.2—0.5dpa）时开始变成非晶态（Howe 和 Rainville，1979；Jaouen et al，1991）。这种现象能够用离位级联重叠，使无序化区域失稳解释。例如从附近另一个离位级联注入间隙原子，使已存在的无序区能够转变成非晶态。如果在新产生的离位峰芯与已有的无序区重叠，并且在重叠区不同的再生长动力学或不同的界面能有利于形成非晶态，而不是形成无序结构，那么另一种可能是新产生的离位峰核芯能保持非晶态。

(2)通过引进无序和非晶化效率因子方法可以把低温下 RID 和 RIA 与离子注量（以 dpa 为单位）的关系定量地分别用下式表达：

$$\eta_{diso}=\frac{-\mathrm{d}S}{S\mathrm{d}(\mathrm{dpa})} \text{ 和 } \eta_{amo}=\frac{-\mathrm{d}x_{amo}}{(1-x_{amo})\mathrm{d}(\mathrm{dpa})} \tag{9-10}$$

· p. 220 ·

其中 S 是长程有序参数，在 0—1 之间变化。完全有序合金的 $S=1$；完全无序合金的 $S=0$。x_{amo}是非晶态相的体积份额。图 9-31 中的曲线 1 和曲线 2 举例说明了 S 和 x_{amo}与剂量的关系。初始斜率为 η_{diso}或 η_{amo}。当整个样品被无序或非晶区覆盖时得到它们的饱和值。观察到的典型值（单位为 dpa^{-1}）为：Cu_3Au 的 $\eta_{diso}\approx 40$（Guinan 等，1981）；Ni_3Mn 为 13（Kirk 和 Blewitt，1982）；Zr_3Al 为 10（Howe 和 Rainville，1979）和 NiAl 的约为 7（Jaoun 等，1991）。相似地，$TaSi_2$ 和 $MoSi_2$ 的 $\eta_{amo}\approx 10$（Hardtke 等 1991）；CuTi 为 9（Koike 等，1989）和 $AuIn_2$ 为 30（Miehle 等，1991）。假设每个离位峰的无序或非晶化体积为 V_{spm}，即熔融离位峰的最大体积，则这些实验值能够和方程(9-6)估计的效率相比较。在这种情况下可以预料，当 $T_d\approx 25eV$ 并且 $T_m\approx 2000K$ 时，$\eta_{diso}\approx\eta_{amo}\approx 0.18T_d/(k_BT_m)\approx 25dpa^{-1}$。如果考虑到模型比较粗糙，并且计算不同合金的 dpa 的不确定度较大，则计算的效率与实验结果是相当一致的。

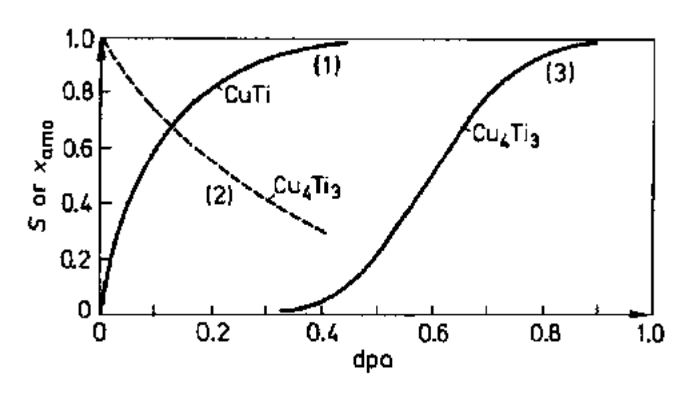


图 9-31 由实验数据得出的低温时 RIA 和 RID 与剂量关系的例子。曲线(1)：有序 CuTi 在 $T<150$K，1MeV Kr^+ 辐照，非晶态体积份额 x_{amo} 与 dpa 关系(Koike 等，1989)，$\eta_{amo}=11\text{dpa}^{-1}$。曲线(2)和 3)：$Cu_3Ti_4$ 在 175K，2MeV 电子辐照期间长程有序参数 S(虚线)和非晶态体积份额 x_{amo} 与 dpa 的关系(Luzzi 等，1986)，$\eta_{diso}\approx 3\text{dpa}^{-1}$。在临界无序点 $S\approx 0.25$，样品开始转变成非晶相

(3) 用透射电镜技术可以研究厚度不超过 30nm 的薄膜中单个离位级联产生的无序或非晶态区的结构。对于大的离位级联，观察到分枝状结构(见图 9-32)，因此证实了计算机模拟的预测(见 9.4.1.1 节)。如果适当考虑由于级联的尺寸大于实验样品的厚度而引起的截止效应(Heinisch，1990)，则无序区域最大直径随轰击离子能量增加而增大是与理论预测一致的。然而，截止效应和观察到的区域形状不规则性，严重地限制了从 TEM 图像中确定 η_{diso} 或 η_{amo} 值。

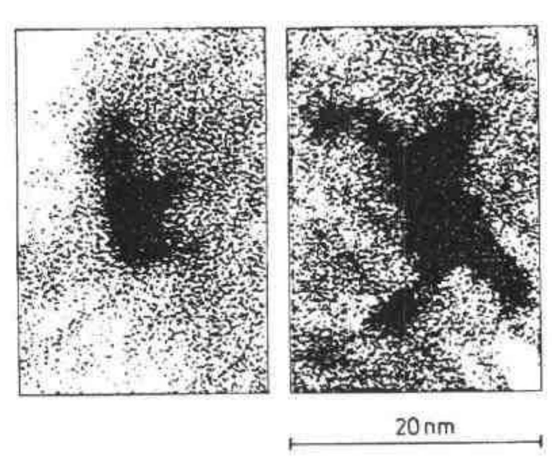


图 9-32 在 300K 的有序 Cu_3Au 中，注入 50keV(左)和 100keV(右)Cu^+ 离子产生的无序区域的 TEM 图像，显示出较大级联的分枝(Jenkins 和 Wilkens，1976)

· p. 221 ·

(4) 在较高辐照温度时，辐照产生的点缺陷是可迁移的，并且力图回复原始的有序结构。新产生的离位级联引起的无序效应与可迁移点缺陷的"回复"效应相互竞争的结果，使在辐照无序合金中，将出现 $0<S<1$ 的中间状态。在辐照非晶化合金中，可迁移的点缺陷能够使初始非晶化区转变成晶体。当回复的原子结构有足够高的有序程度，以致在能量上比非晶态更有利时，就会发生这种情况。从非晶区演变而成的晶体相，可能与初始的有序合金相不同。例如在 300K、离子轰击下，Ni_2Al_3 从初始的三相平衡相演变成亚稳态的 b.c.c. 结构，它是约含 20%Ni 空位的欠化学计量 NiAl 相(Nastasi 和 Mayer，1991)。

随着辐照温度的升高，在相当窄的温度区域内辐照非晶化现象消失(见图 9-33)。因此，能够定义一个临界温度 T_{amo}；高于 T_{amo} 时，合金不能发生辐照非晶化。作为一般规则，具有复杂晶格结构或被称为"线化合物"(相图中用一根垂线表示)的合金的 T_{amo} 值较高。在单位晶胞有较多原子的复杂结构中，使位于不同亚点阵的所有原子恢复正确位置，需要

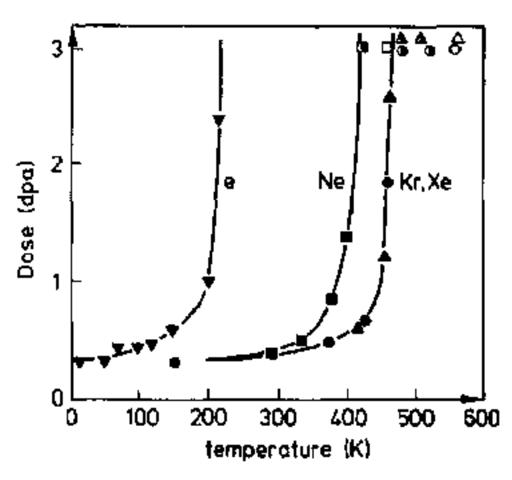


图 9-33 有序 CuTi 完全非晶化所需最小剂量与温度的关系，1MeV 电子、Ne^-、Kr^+和Xe^-离子辐照(Koike 等，1989)。涂黑、半涂黑和未涂黑的符号分别代表全部、部分和未非晶态化。临界温度分别是 $T_{amo}\approx$220K，420K 和 480K

许多步的重新有序化或辐照产生的点缺陷有较高的可动性。在"线化合物"情况下，平衡结构不能容纳可测量的化学计量偏离，这等同于合金中离位缺陷的形成能很高。因此，晶体相高度有序化必须在能量上与非晶态相竞争。这种良好的有序化同样也需要许多步扩散。

· p. 222 ·

(5) 在只产生低能碰撞原子条件下，例如电子辐照或热中子俘获，不形成炽热的离位峰，有序合金仅发生无序化转变；例如只发生产生 Frenkel 缺陷所需的置换碰撞或在低于阈能事件产生的不稳定 Frenkel 缺陷自发复合期间的原子交换过程(9.3.3 和 9.3.1 节)。在 e^-辐照情况下测得的无序化效率 η_{diso}见 9.3.3 节。它们的值比离位峰无序化的值小一个数量级。

然而，最近用连续电子辐照，在无序化达到某临界程度后(如 Cu_4Ti_3 的 S>0.25)，观察到几种有序合金变成非晶态(图 9-31)。Okamoto 和 Meshii(1989)认为，这个过程可看作出于临界无序程度的积累晶格机械剪切不稳定性，使局部发生一级相变。Wolf 等人(1990)已经指出，无序化的临界程度与临界体积膨胀有关，而与这种膨胀是如何引起的无关，可以是热膨胀、离位缺陷、Frenkel 缺陷、充氢或它们的组合。

当然，在前述离子损伤[类似图 9-31 曲线(1)的与剂量关系曲线]的单个非晶态区域累积和高于临界 dpa 值时较均匀地转变成非晶态[例如见图 9-31 曲线(3)]之间还存在中间状态。在这种中间状态时，可以预料有 S 形的剂量与 x_{amo}曲线。在 15K，NiAl(Jaouen 等，1991)和 Ni_3B(Thome，1988)的质子辐照中的确观察到这种现象。

9.5 高温时缺陷的产生和相互作用

前面几节重点讨论初级损伤态，即在典型的低温情形下离位级联产生的缺陷在 10ps 内被冻结。较高的环境温度对离位级联中缺陷的产生和分布的影响，可分解成下面几个阶段：

在首先的 10—20ps 动力学阶段，较高的环境温度使炽热的离位峰核芯冷却速率减缓，使间隙原子发射条件恶化。这些效应只能通过分子动力学模拟了解。根据这种模拟，熔融离位峰核芯的最大尺寸和存活时间将增加，这是由于较高的温度使周围晶格的热导率降低(Averback 等，1991)。图 9-34 举例说明了这种情形。另一方面，间隙原子的产生基本上取决于置换碰撞的射程，根据 Foreman 等(1992a)的分子动力学模拟，随温度升高 RCS 的射程剧烈降低。单从这些考虑，我们可以预料在较高温度时，经 10—20ps 秒后，存活的间隙原子和空位量很少。然而，还有与此相反的效应，例如，热涨落使 $T_{d,min}$(见 9.3.2 节)降低，有利于产生间隙原子。持续较长时间的热搅动也可以促进在离位峰外围形成间

隙原子团，因此增大了它们的存活概率。而且在较慢的熔体凝固过程中，更有效的“区域精炼”将压缩贫原子区，使贫原子区内空位和间隙原子的平均距离增大，减少级联内缺陷复合，使缺陷的存活概率增大。

• p. 223 •

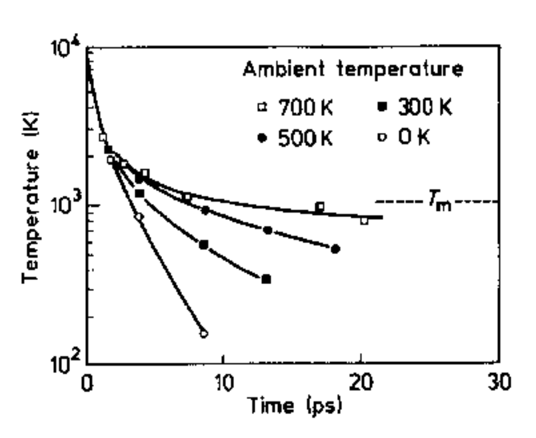


图 9-34　不同环境温度下，Cu 中 3keV 级联的中心温度与时间的函数关系(分子动力学模拟结果，Averback 等，1991)。熔融离位峰核芯的平均最大半径从 0 K 时的 1.6nm 增至 700K 时的 2.9nm

第二阶段包括在 10ps－10^3s 期间离位级联内部或周围发生的所有过程。在这期间所产生的间隙原子和空位不断的热迁移，使离位级联内缺陷复合或进一步形成团簇。另外，间隙原子或空位可能逸出并且最终到达远处的阱，例如位错、晶界、空洞、沉淀物等。在 9.5.1 节我们将更详细地讨论单个孤立的离位级联的这些热过程，把存留的缺陷分成离位级联内稳定缺陷团和逸出到远处阱的缺陷。为了定量地研究在长时间高温辐照下缺陷的相互作用和与之相关的显微组织变化，必须获得关于这些稳定和逃逸缺陷份额的知识。

详细讨论高温辐照时影响缺陷演变的所有因素超出了本文的范围。因此，在 9.5.2 节只摘要叙述与一般情况下观察到的宏观“辐照损伤”效应有关的反应和它们的相互关系。微观结构演变的重要点是，一般而言，不同种类的阱吸收逸出间隙原子和空位的效率是不同的。这将导致到达不同阱的间隙原子和空位的流量发生不平衡。缺陷流量不平衡对理解诸如空洞肿胀和辐照蠕变等现象很重要。因此在 9.5.2 节简短地讨论了对它们有贡献的各种物理效应。最后，作为辐照诱发显微组织变化的一个例子，在 9.5.3 节我们将讨论辐照时氦气泡的演变。

9.5.1　高温离位级联：缺陷的存活和逸出

下面我们讨论晶体中单个离位级联的行为，它所处的温度是当离位峰冷却后缺陷至少部分地是可迁移的。这些可迁移缺陷既能够与其母体级联的其它缺陷相互作用，也能够逸出至有一段距离的阱。根据它们的最终命运，我们将离位级联中的缺陷分为以下几类：

• p. 224 •

(A) 间隙原子和空位类缺陷，它们在 DC 中相互复合。这个过程也叫相关复合或级联内复合。级联内复合后残存的缺陷叫“存活缺陷”(SD)。每个 dpa 的存活间隙原子数与空位数是相等的，用 ξ 表示(低温时 ξ 等于损伤效率 ξ^0，见 9.4.2 节)。

(B) 从母体离位级联逸出的间隙原子和空位类缺陷。这些逸出缺陷有时被称为“可迁移的”或“自由的”缺陷，表示它们能够在晶格中自由地迁移。但是，必须强调，从离位级联中逸出的原子和空位可能以单个缺陷，也可能以复合缺陷，包括滑动环的形式运动。这些缺陷既能够在级联淬火时形成；也可能后来在离位级联中，从较大缺陷团的热离解或局部单个缺陷聚合成可迁移的复合缺陷。为了更加确切，下面我们不用“可迁移的”或“自由的”这些术语，而分别称这些缺陷为“逸出间隙原子”和“逸出空位”。每个 dpa 产生的缺陷

数量用η_{EI}和η_{EV}表示。

(C) 没有进行相关复合或没有从母体离位级联逸出的缺陷。根据定义，这些缺陷是不能迁移和稳定的，保留在它们的原来位置或附近。下面我们称它们为“稳定的”间隙原子或空位，表示它们是不能迁移的。每个dpa产生这类缺陷的数量分别用$\xi-\eta_{EI}$和$\xi-\eta_{EV}$表示。

稳定和逸出缺陷的有效定义需要，至少粗略地，确定时间τ_{ED}。在τ_{ED}期间，这些缺陷已逸出到达阱或仍稳定地保留在离位级联内。为了确定τ_{ED}，要求辐照过程中，在另一个离位级联击中该区域之前，EIs和EVs缺陷应该已离开它们的母体离位级联。低温辐照时，因为离位级联重叠，可以观测到缺陷饱和，由此我们估计得$\tau_{ED}\cdot P\approx10^{-3}$，其中$P$是离位速率，单位为dpa/s。取典型值$P\approx10^{-6}$dpa/s，因此得到$\tau_{ED}\approx10^{3}$s。

· p. 225 ·

ξ、η_{EI}和η_{EV}与温度的关系主要取决于相关缺陷的热稳定性或热迁移性。通常，通过低温辐照后缺陷回复实验求得迁移率和稳定性(综述见Schilling等1970;Ehrhart等1986;和Ehrhart,1991)。图9-35示出电子和中子辐照后，铜典型的等时回复曲线。这些曲线给出了温度逐步升高时，退火10min后样品中存留的辐照产生的Frenkel缺陷份额。回复阶段Ⅰ归因于可迁移的间隙原子在空位处复合；回复阶段Ⅲ归因于可迁移的空位在间隙原子团处的复合。最后阶段Ⅴ是由于空位团热衰减成为单个空位，这些空位与更加稳定的间隙原子团复合。回复阶段Ⅰ和Ⅲ的不完全退火现象是由于可迁移缺陷一方面进行复合，同时形成在较高温度仍稳定的缺陷团。这些回复曲线不仅反映了同一离位事件产生的间隙原子与空位的相互复合，也反映了EIs与其他离位级联的空位发生不相关复合而湮没。反之亦然。

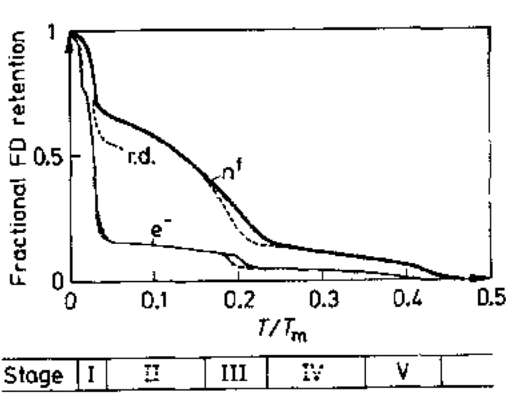


图9-35 纯Cu在4.2K、快中子(n^f)和MeV电子(e^-)辐照，一般剂量为10^{-6}dpa，典型的等时退火曲线。退火温度对Cu的熔化温度归一化。带r.d.标记的虚线给出辐照掺杂(高剂量辐照加阶段Ⅳ退火)对低剂量快中子辐照后回复阶段Ⅰ的影响。其它虚线表示剂量增加至10^{-5}dpa对退火阶段Ⅰ和Ⅲ的影响(在快中子辐照样品中，未观察到剂量对阶段Ⅰ的影响)。框中的罗马数字示出主要回复阶段的宽度和常用标记。阶段Ⅱ和Ⅳ不是典型的回复阶段，它是回复阶段间的过渡阶段

根据Cu的回复研究和损伤率测量结果，我们在图9-36中示出了预测的ξ、η_{EI}和η_{EV}随温度变化曲线轮廓：低温时，间隙原子和空位不能迁移，$\xi=\xi^0$；在0 K时，损伤效率$\eta_{EI}=\eta_{EV}=0$。在第一阶段退火温度范围内($T/T_m\approx$0.025附近)，开初只有相关复合，与之相关的ξ下降反映了紧密Frenkel对塌陷。如图9-37指出的那样，在热激活作用下这些紧密Frenkel对的互相吸引作用，使间隙原子直接跳向空位。在电子辐照样品中，紧密缺陷对的复合更显著；在快中子辐照产生的较大离位级联中也存在。电子和快中子辐照时，紧密缺陷对复合分别占总回复的35%和15%。阶段Ⅰ的后部分，间隙原子开始自由地迁移。无规运动使它们也可能返回母体离位级联的空位中，从而有助于相关复合。因此，在电子辐照样品中，ξ值进一步降低到约0.3；在中子辐照样品中降到约0.65。扩散理论预测，参与相关复合的可迁移自由间隙原子的总份额主要依赖于间隙原

子与空位的初始距离。单个 Frenkel 对的这个份额为 R_v/R_i，其中 $R_v \approx R_{cp}$，是在空位位置间隙原子的反应半径；R_i 是初始间隙原子-空位的距离(见图 9-37)。同样，对大的离位级联，自由间隙原子返回母体级联空位的份额可以近似地用($R_v + \langle R_{dz} \rangle / \langle R_i \rangle$)表示，其中 $\langle R_i \rangle$ 是间隙原子壳层的平均半径；$\langle R_{dz} \rangle$ 是离位级联的空位芯的平均半径(见图 9-38)。

• p. 226 •

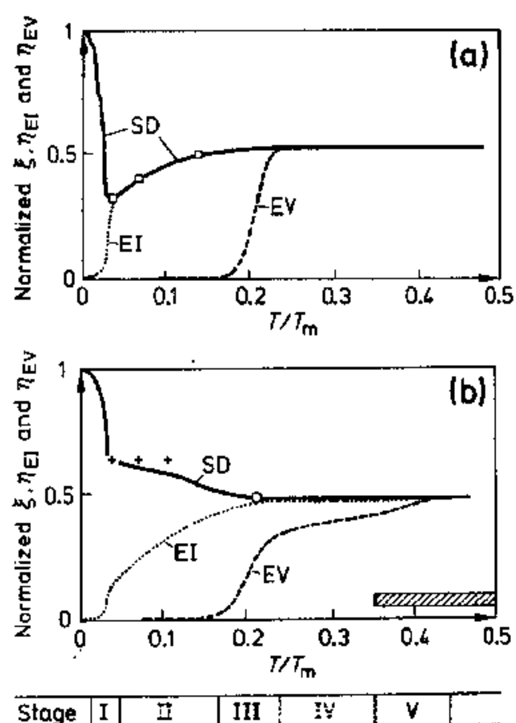


图 9-36　电子(a)和快中子(b)辐照 Cu 的 ξ、η_{EI} 和 η_{EV} 与归一化辐照温度 T/T_m 的函数关系。ξ、η_{EI} 和 η_{EV} 分别代表存活缺陷(SD)、逸出间隙原子(EI)和逸出空位(EV)的生成效率。图(a)和(b)的效率分别归一化至 0 K 时的 $\xi^0 = 1$ 和 $\xi^0_{th} = 0.25$。T_m 是 Cu 的熔化温度(1356K)。数据点代表电阻损伤率测量结果，并外推至零剂量((□)Becker 等，1972；(+)Theiss 和 Wollenberger，1980；(○)Zinkle，1988)。▨表示产生"自由缺陷"的效率范围，从辐照诱发的示踪扩散(Naundorf 等 1992)和杂质偏析(Rehn 和 Okamoto，1987)获得。实线、点线和短划线分别是 ξ、η_{EV} 和 η_{EI} 的变化曲线，根据 4.2K 辐照后的回复行为估计得到。$T > 0.25T_m$ 以上的 ξ 值可以认为仅仅是粗略的猜测；然而定性而言，ξ、η_{EV} 和 η_{EI} 之间的关系应当是正确的

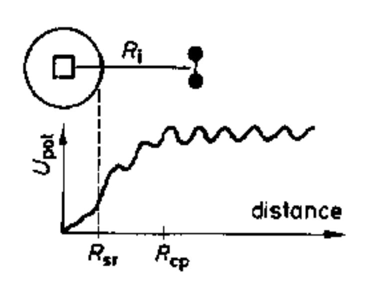


图 9-37　Frenkel 对势能 Upot 与间隙原子-空位距离的函数关系示意图。R_{sr} 是自发复合半径，R_{cp} 是紧密 Frenkel 对的最大 I－V 距离。R_i 是初始 I－V 距离。$R_{cp} < R_i < R_{sr}$ 的 Frenkel 缺陷称为紧密 Frenkel 对

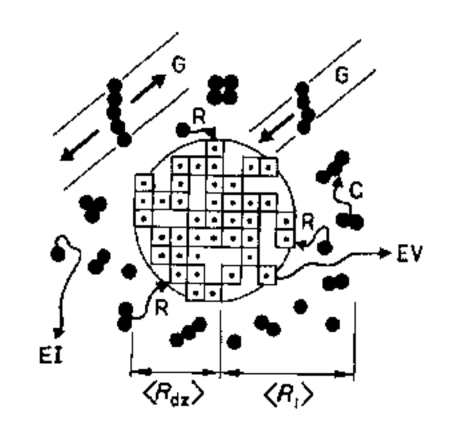


图 9-38　离位级联中缺陷排列示意图，示出富空位芯(贫原子区，DZ)和间隙原子壳层；后者包含单个间隙原子、双间隙原子、三间隙原子等，直至小间隙原子环。$\langle R_{dz} \rangle$：贫原子区的平均半径；$\langle R_i \rangle$：间隙原子与离位级联中心的距离。缺陷热迁移的可能效果是级联间复合(R)、成团反应(C)和小间隙原子环向贫原子区(G)滑移，导致级联间复合或绕过离位级联产生逸出间隙原子。EI 和 EV 分别表示逸出间隙原子和空位

在第 I 阶段末期，可迁移间隙原子开始从它们的空位逸出，因此 η_{EI} 增加。电子辐照样品的 η_{EI} 迅速达到 ξ。从细微方面讲，由于一个离位事件产生的间隙原子不足以形成一个不能迁移的原子团，所以所有存活的间隙原子都成为逸出间隙原子。因此，第 I 阶段的 ξ＝

η_{EI}。在回复的第Ⅲ阶段,$T/T_m \approx 0.2$,空位变得可迁移,出现类似的情形,η_{EV}从0增加到ξ。在回复阶段Ⅱ的温度范围内,Becker等人(1972)用测量电阻率方法测定损伤速率,并由此直接确定ξ值。在此温度范围内,只有逸出的间隙原子,而没有逸出空位。用杂质作为捕获逸出间隙原子的阱,并且适当地把测得的损伤率外推至零剂量,则可直接获得ξ值(见图9-36a)。在阶段Ⅱ观测到的ξ/ξ^0从0.3增加到0.5,可归因于迁移间隙原子逸出相关复合的概率增大,例如由于热搅动增强引起。这也反映出由于随温度升高,离位能降低(见9.3.2节),产生Frenkel对的效率增大。还不清楚在阶段Ⅱ以外,ξ是否随温度升高而逐渐增加。$T_{d,min}$不断降低(见图9-13)可能暗示ξ值增大。另一方面,分子动力学模拟表明置换碰撞序列长度急剧减少,因此在较高温度时R_i也急剧下降(Foreman等,1992a)。从这个结果看,可以预料ξ值会有一个相当大的降低。

中子辐照的铜,在第Ⅰ阶段,ξ、η_{EI}和η_{EV}随温度变化很复杂,这是由于离位级联内的间隙原子和空位高度偏聚,不但有单个缺陷,也有小缺陷团(见9.3.2节)。图9-38概略地描述了这种情形。为了进一步讨论η_{EI}和η_{EV},需要关于间隙原子和空位团可迁移性和稳定性的更多知识。

· p. 227 ·

退火动力学(综述见Ehrhart等,1986)和分子动力学模拟的详细研究已得出关于缺陷团稳定性和移动性的一般规律:少于3或4个空位的空位团是可迁移的。这些复合空位的迁移率可以与单个空位的迁移率比较,从结合能可以预测它们的稳定性较差,这些复合空位在经过少于10^3—10^4次扩散跳跃后一般会离解。由于逸出空位到达阱所需的平均跳跃次数一般很大,所以大多数空位将以单个空位形式到达那里。另一方面,通常认为较大的空位团是不可迁移的。在很大的空位团中,每个空位的结合能接近空位的形成能。在中子辐照金属中,出现回复阶段Ⅴ的温度可以认为就是贫原子区内使空位团离解所需的温度T_{diss},因此$T_{diss} \leqslant 0.4T_m$。

下面讨论间隙原子团:含有少于3或4个间隙原子的小间隙原子团的迁移性很强,在接近回复阶段Ⅰ的低温下可作三维无规运动。然而与空位团相反,所有类型的间隙原子团比空位团稳定得多,很大间隙原子团的结合能接近间隙原子形成能。因此,间隙原子团一旦形成,在低于$0.6T_m$时不会离解;并且输送到阱的逸出间隙原子既有单个间隙原子,也有可迁移的间隙原子团。由Cu和Ni的回复数据可以看出,很多实验表明,在整个阶段Ⅱ,较大的间隙原子团也存在热激活运动(Ehrhart和Averback,1989;Rauch等,1990;Bender和Ehrhart,1983;Ehrhart和Schlagheck,1975)。此外,在电子辐照样品的阶段Ⅱ间隙原子团快速生长期间,观测到少量空位损失,这强烈地表明存在一维热激活滑移引起的间隙原子环聚合。用分子动力学模拟方法研究包含多达20个间隙原子,并且在{111}面有环形结构的间隙原子团,观察到沿晶格密排方向出现这样的滑移(Foreman等,1992a)。

· p. 228 ·

从图9-38所示的缺陷排列和前述的原子团稳定性和迁移性信息,我们得出中子辐照Cu样品的ξ、η_{EI}和η_{EV}随温度变化的关系如下(见图9-36b):与单个Frenkel缺陷相似,在回复阶段Ⅰ,ξ/ξ^0值存在一个陡降(从1到0.65)。在此阶段,间隙原子(单个或复合的)是可迁移的,并且可能与母体离位级联的空位复合。同时,它们中的一部分开始逸出。因此,阶段Ⅰ末期,η_{EI}迅速增加。然而和电子辐照情况不同,在阶段Ⅰ末期,η_{EI}值达不到ξ值;这

是由于部分间隙原子已沉积在离位级联的还不可迁移原子团中。从中子辐照的阶段Ⅱ，观测到随剂量增加损伤率降低，可得出在阶段Ⅰ末期铜的 η_{EI}/ξ^0 值约等于 0.15，如图 9-36(b)所示(Theiss 和 Wollenberger，1980)。这种降低反映出，在缺陷聚集处间隙原子的非相关复合加强。在样品中掺杂空位团，然后在 4.5K 辐照，$\eta_{EI}/\xi^0 \approx 0.15$，这与观测到的在阶段Ⅰ回复提高 15%相一致(见图 9-35，标记 r.d. 的曲线)。这些掺杂空位使阶段Ⅰ逸出的间隙原子湮没，因此不发生间隙原子成团或被杂质捕获；这些是没有掺杂过剩空位样品的主要相互作月机制。从其它空位掺杂实验，例如预先淬火的中子辐照铂，也能推断出阶段Ⅰ末期相似的 η_{EI}/ξ^0 值，约为 0.15—0.2。

我们现在讨论辐照温度在回复阶段Ⅱ的情况，这时间隙原子环变得可滑移。如图9-38指出的那样，滑移环要末能够返回到它们母体空位芯中；或者如果它们的滑移柱面绕过贫原子区，使它们逸出。在第一种情形，滑移环有助于级联内复合，因此使 ξ 值进一步降低；绕过的滑移环使 η_{EI}值进一步增大(见图 9-36b)。DC 周围的环与附近的空位芯相互作用，有利于环片的径向排列，并且导致绕行环占主导地位。在阶段Ⅱ的某点，η_{EI}最终达到 ξ。如果来自单个离位级联的间隙原子不形成固定环，那么 η_{EI}可望等于 ξ。考虑到离位级联中紧靠富空位芯旁的间隙原子长大成不能迁移团簇的可能较小；同时考虑到这种原子团随后将被附近贫原子区释放的空位优先吸收而收缩，因此直接形成固定间隙原子团的机率可以忽略不计；至少快中子辐照产生的典型离位级联是如此。

我们现在讨论逸出空位。空位在阶段Ⅲ以下温度是不可迁移的，所以 $\eta_{EV}=0$。在阶段Ⅲ，单个和复合空位变得可迁移并且 η_{EV}快速增加。然而，可迁移空位的级联内复合不会引起 ξ 值较大幅度降低。这个过程要求在离位级联内或附近，存在大量固定的间隙原子。根据前而的讨论，这是不大可能的。然而，在阶段Ⅲ末期，η_{EV}仍然没有接近 ξ 值。这是由于在 DC 内，部分空位凝聚成不可迁移的稳定空位团。但是在较高温度，这些空位团逐渐加快发射单个空位，直至在阶段 V 或 $T/T_m \approx 0.4$ 附近，所有存留空位在时间 τ_{ED}范围内逸出；此后，$\eta_{EV}=\xi=\eta_{EI}$。从阶段Ⅲ回复曲线可以估计出即时逸出空位份额(见图 9-35)。由图可看出辐照剂量使曲线发生明显的移动，并且只影响逸出空位的曲线。这是由于在较高剂量下，与逸出空位相互作用的粒子数增加，使复合前跃迁次数减少所致。从回复与剂量的相互关系(Burger 等，1964)人们能够估计出大约 50%的存活空位以可迁移的单个或复合空位形式逸出。由于余下的空位结合成不同尺寸的不可迁移空位团，因此，它们的逸出被推迟。

• p. 229 •

为了在阶段Ⅲ以上温度，从电阻损伤率求得存活缺陷份额 ξ 值，逸出间隙原子和逸出空位必须被捕获(例如在合适的杂质处)，以避免非相关复合造成的损失。虽然实现这些比较困难，但测量结果是 $\xi \approx 0.12\text{dpa}^{-1}$或 $\xi/\xi^0_{\text{fn}}=0.48$(300K，14MeV 中子辐照 Cu，Zinkle 报告，1988)，与从回复曲线(图 9-36b)估计得到的值很吻合。

在温度 $T > 0.4T_m$，我们预计 $\eta_{EI}=\eta_{EV}=\xi$。曾经试图从辐照期间示踪原子或杂质的加速扩散推算 η_{EV}(在这些实验中称为自由迁移缺陷份额)。Müler 等人(1988)用 9.4.4 节描述的实验技术，测量示踪原子每单位 dpa 的均方位移 $\langle\delta r^2\rangle$，实验条件是在 $T/T_m > 0.4$ 温度下，自离子辐照纯 Ni 和 Cu。

进行非热的级联混合作用修正后(见 9.4.4 节)，我们预计 $\langle\delta r^2\rangle=\xi(d_V^2 f_V Z_V + d_I^2 f_I Z_I)$，其中 $d_{V,I}$，$f_{V,I}$和 $Z_{V,I}$，分别是逸出空位和逸出间隙原子的跳跃距离、相关因子(联

系示踪原子与缺陷跳跃)和平均跳跃次数(介于它们在离位级联中产生和在陷阱或相反符号缺陷处湮没之间的)。因为对跳跃距离和相关因子了解得较多,如果 Z_V 和 Z_I 已知,那么 ξ 值能够从测得的 $\langle\delta r^2\rangle$ 值算出。Müller 等人(1988)利用简化速率公式,在主要是稳态情况下,求出 $Z_{V,I}$ 的数值,还观察到 $\langle\delta r^2\rangle$ 与剂量率为非线性关系(这是由于在 EVs 处,EIs 复合随剂量率增大而增加)。观测到 ξ 值与辐照温度无关,并且 $Z_{V,I}$ 值与根据相似样品中 TEM 观察得到的辐照引起显微组织变化估算的值数量级一致;这些被认为证实了计算 $\langle\delta r^2\rangle$ 时所作假设是合适的。

Rehn 和 Okamoto(1987)用可迁移的辐照缺陷拖曳杂质效应,根据观测到的辐照诱发杂质向试样表面偏聚现象,确定 Ni 和 Cu 稀合金的 ξ 值。如果把测得的离子辐照偏聚效率与电子和质子辐照相比较,他们发现自离子辐照大约仅是电子辐照效率的 4%(电子是质子辐照效率的 2 倍多,Muroga 等,1984)。前面已讨论过,电子辐照的 $\xi \approx 0.5\text{dpa}^{-1}$。用这个数据可求得 Ni 和 Cu 的自离子辐照 ξ 值为 0.02dpa^{-1} 量级。必须再一次强调的是,为了能得到这些值,需要作几个苛刻的假设:首先重离子产生的 EVs 和 EIs 拖曳杂质的能力必须和拖曳电子辐照产生的单个自由间隙原子和空位的能力相同;其次,必须假设不同辐照条件(离子、电子、质子)产生的 EIs 和 EVs 在湮没前有相等的跃迁次数。

· p. 230 ·

如图 9-36 所示,从 $T/T_m \geq 0.4$ 温度下重离子辐照时测量示踪原子或杂质加速扩散得到的 ξ 值,几乎比从损伤率和回复数据外推得出的 ξ 值小一个数量级。为了真实地评价这个差异,我们首先必须意识到,可迁移复合缺陷或位错环对示踪原子或杂质扩散起的作用很小;然而,它们能有效地把缺陷输运到阱,因此在我们定义 ξ 时要充分考虑这点。其次,评价扩散数据需要关于 EIs 和 EVs 湮没前绝对跃迁次数方面的知识。但是,借助简化速率公式估算这些跃迁次数方法有值得注意的地方,例如阱密度与离位速率无关的假设是可疑的。由包含缺陷成团和在成团位置可迁移缺陷可能相互作用的较真实模型计算得的跃迁次数少得多,因此 ξ 值较大。另一方面,采用回复数据,并把它们外推到较高温度方法估计 ξ 值可能也值得怀疑;它建立在残留缺陷数量相等假设基础上;即它不区分先在 4K 产生 DC,然后加热到温度 T,还是在温度 T 直接产生 DC。但是,直接从 $T/T_m \approx 0.2$ 时的损伤率获得的 ξ 值与从回复过程求得的值相吻合,似乎支持了这种假设。

总之,在工艺最感兴趣的温度范围($T/T_m \geq 0.4$)内,金属中,如 Cu 或 Ni,缺陷产生的经验规律如下:

- 产生存留缺陷的效率 $\xi \approx 0.5$, $\xi^{\text{c}}_{\text{in}} \approx 0.13\text{dpa}^{-1}$;
- 所有存留缺陷从它们的 DC 逸出,因此 $\eta_{EI} = \eta_{EV} = \xi$;
- 大部分(约 50%)逸出间隙原子形成滑移环,能一维滑移较长距离;
- 实际上所有逸出空位是单个空位。由于逸出空位是从级联芯的空位团热蒸发出来的,所以,30%—50%逸出空位的逸出被延迟。

9.5.2 缺陷相互作用导致辐照诱发的显微组织变化摘要

大多数金属核材料的运行温度在室温(例如停堆后的压力容器)至 650℃(液态金属快中子增殖堆堆芯部件的热点温度或聚变堆的第一壁部件)范围内,相应的 T/T_m 界于铁基材料的 0.15—0.55。像 9.5.1 节指出的那样,在这个温度范围内,一个离位级联产生的

许多缺陷会逸出，并且最终由于各种各样的相互作用而消失。可能与 EIs 和 EVs 发生相互作用的缺陷是：

(1) 辐照前材料中存在的缺陷，如外来原子、网状位错、沉淀粒子、晶界等；

(2) 级联内复合后存留的辐照诱发的缺陷，可分为以下三类(见 9.5.1 节和表 9-4)：

(i) 逸出缺陷(EIs,EVs)，如，单个空位 V_1；单个间隙原子(I_1)；可迁移的复合间隙原子(I_m)和复合空位(V_m)；可滑移 I 型位错环(I_g)和热不稳定的空位团(V_i)。

(ii) 稳定缺陷，如，空位团和固定 I 型位错环(I_i)。这些稳定缺陷团，既能在低温的离位级联中以存留缺陷的形式直接产生；也能在辐照过程中经成核、长大而形成。

(iii) 核嬗变产物，如氦原子(He)。

• p. 231 •

表 9-4　辐照诱发缺陷的反应[a]

缺陷反应				近似的温度范围	辐照损伤效应
复合	I_1	$+V_1$	$\to 0$	$T/T_m>0.05$	
	I_m	$+V_i$	$\to V_{i-m}$		无
	I_g	$+V_i$	$\to V_{i-g}$	$T/T_m>0.1$	
	V_m	$+I_i$	$\to I_{i-m}$	$T/T_m>0.2$	
	I_m	$+I_m$	$\to I_{m+m'}$	$T/T_m>0.05$	
间隙原子	I_m	$+I_{i'}$	$\to I_{m+i'}$		B
和空位聚	I_g	$+I_{g'}$	$\to I_i=I_{g+g'}$	$T/T_m>0.01$	
集	I_g	$+I_{i'}$	$\to I_i=I_{g+i'}$		
	V_m	$+V_{m'}$	$\to V_{m+m'}$	$T/T_m>0.2$	D
	V_m	$+V_{i'}$	$\to V_i=V_{m+i'}$		
空位产生	V_i		$\to V_{i-1}+V_1$	$T/T_m>0.3$	
在阱湮没	V_m	$+S$	$\to S$	$T/T_m>0.2$	E
	I_m	$+S$	$\to S$		C,D
	I_g	$+S$	$\to S$	$T/T_m>0.1$	C,D
与外来原子	V_m	$+A$	$\rightleftharpoons (AV_m)$	$T_m\ >0.2$	
相互作用	$n(AV_m)$	$+S$	$\to S+A_n$		A,F
	I_m	$+A$	$\rightleftharpoons (AI_m)$		
	$n(AI_m)$	$+S$	$\to S+A_n$		

I_1,V_1	表示单个的间隙原子和空位；
I_m,V_m	$m=1,2,3$，表示可迁移的单个或复合型间隙原子和空位；
I_g	表示 g 个间隙原子的可滑移环；
I_i,V_i	表示不可迁移的含 i 个间隙原子团、空位团；
S	阱，如网络状位错、晶界、表面(内、外)；
A,A_n	表示单个外来原子和 n 个外来原子沉淀相；
$(AV_m),(AI_m)$	V_m与 I_m和外来原子形成的“复合物”，它们也可能迁移

a最后一行的字母 A 到 F 的含义见表 9-5 的第一栏。

从参与反应的缺陷清单中可以明显地看出这些缺陷之间可能发生的反应数确实很大。因为详细讨论所有这些反应及它们的联合作用远超出了本章的范围，所以，我们只想总结最重要的过程和它们的结果，见表 9-4 和 9-5。表 9-4 第 1 和 2 栏列出缺陷反应的类型。第 3 栏示出温度范围。最后一栏列出由表中所列反应引起的技术上重要的辐照损伤，这样便与表 9-5 建立了联系。这并不意味着其它反应不影响所考虑的现象，例如，核材料高温氦脆的最终原因是氦气泡在晶界长大，最后连在一起，从而形成晶间裂纹。在最后阶段之前，发生过许多其它过程，例如，氦气作为杂质 A，经可迁移复合缺陷辐照诱发或热缺陷形成迁移至阱。He 的迁移速率和阱的类型及密度都影响基体和晶界的气泡成核速率；反过来它们又决定气泡的最终密度和它们的长大速率。表 9-5 列出的其它效应也有相似的复杂性和相互关联性。

表 9-5　宏观辐照损伤效应

效　应	机　理	温度范围	影　响
A 辐照诱发的偏析和改变沉淀相结构	原子与间隙原子和空位耦合流向阱；由于微量化学变化形成非平衡相	$T>0.2T_m$	腐蚀、焊接性能；间接影响下列 B-F 效应
B 低温脆性，韧性-脆性转变温度提高	位错环和辐照诱发沉淀硬化	$0.1T_m<T<0.3T_m$	体心立方的钢材和压力容器耐热合金
C 力学载荷下辐照蠕变	应力下择优取向的位错优先吸收间隙原子和空位	$0.2T_m<T<0.4T_m$	辐照和机械应力下的大多数核材料
D 辐照生长	位错环各向异性成核和生长	$0.1T_m<T<0.3T_m$	非立方晶系材料(Zr 和 Zr 合金，U、石墨)
E 空泡肿胀	位错优先吸间隙原子，使过剩空位流向空泡	$0.3T_m<T<0.5T_m$	LMFBR 堆芯部件和聚变堆第一壁部件的奥氏体钢
F 蠕变和疲劳载荷下氦高温脆性	晶界上 He 气泡成核和长大导致晶间断裂提前	$T>0.45T_m$	FR 第一壁结构材料，LMFBR 堆芯部件；HTR 控制棒

缺陷相互作用(表 9-4)引起显微组织和材料宏观性能变化的理论模型涉及非常复杂的动力学方程体系。虽然缺陷的产生和复合，以及它们与阱的相互作用，在时间和空间上是不连续的，但大多数理论工作用化学速率方程把它们当成连续的来处理。因此，真实体系被一种等效介质替代，在这种介质中，每一个点具有源和阱的特征，并且缺陷的产生和消失是以无限小增量方式进行的(Braisford 和 Bullough，1981)。通常这种近似的效果是好的。但是，主要因为方程中含有许多缺陷形状因子，所以一般求解缺陷浓度的一阶联立微分方程组是困难的。然而，纯数值方法通常无助于理解涉及的物理现象。为了阐明主要现象和随剂量率、温度等变化的趋势，通常把讨论限制在几种有代表性的缺陷(例如 V_1，I_1，I_g，V_i)和它们的可能相互作用。

· p. 232 ·

辐照期间，缺陷浓度和相关的显微组织变化通常可分为初始瞬态和随后的准稳态两个阶段。在瞬态阶段，辐照开始后，辐照诱发的缺陷浓度开始是升高，然后趋近某一常数。在这个阶段的末期，EVs 和 EIs 经相互复合或在稳定的阱处(位错、晶界、空洞、气泡等)湮没，存留的缺陷达到平衡。要达到稳态，辐照温度需要足够高，使 $\xi=\eta_{EI}=\eta_{EV}$(图 9-36)，也

即实际上在母体离位级联被另一个离位级联击中之前，所有存留缺陷能够从它们的母体离位级联处逸出(在较低温度时，辐照诱发的缺陷也不能无限地增多；由于级联重叠引起的自发复合使缺陷浓度饱和，Frenkle 缺陷浓度可达 10^{-3}量级；比这里讨论的稳态浓度高得多)。如果阱吸收 EIs 比 EVs 更有效，则达到准稳态的条件 $\eta_{EI}=\xi$ 有一定程度的放宽。在这种情况下，可迁移空位比可迁移间隙原子更频繁地出现在离位级联保留下来的稳定间隙原子团 I_t 周围的复合位置；而且即使在没有热产生 I_1 的情况下，间隙原子团也会收缩。可迁移间隙原子和空位建立稳态浓度所需时间和它们迁移至阱 S 的时间为同一数量级。对空位团 V_t，该时间等于它们的热衰减时间加自由 V_1 迁移至 S 的时间。因为间隙原子比空位迁移快得多，EVs 的稳态浓度总是比 EIs 的稳态浓度高得多。

• p. 233 •

在下列两种情形下能够辨明缺陷处于准稳态：即复合起主要作用或阱起主要作用。在阱起主要作用情况下，EVs 的稳态浓度比阱浓度小得多；复合起主要作用情况下，则相反。

准稳态建立后，单位时间内到达所有阱的间隙原子和空位的总量必须相等。这是同时发生的产生和复合过程的全部间隙原子和空位的数量必须总体平衡的结果。如果只有一种阱，例如只有位错或只有空洞，由于平均而言在缺陷流中，间隙原子与空位是平衡的，因此将不会发生位错攀移或空洞长大；这就是给定样品的缺陷结构发生任何变化所需时间，比建立 EVs 和 EIs 准稳态浓度所需时间长得多的原因。阱结构的缓慢变化可能是由于原子从一个阱迁移到另一个阱重新分布造成的(或在同类阱之间)。一些辐照产生的不可迁移空位团(V_t)的暂时稳定化也可能有助于阱浓度的缓慢变化。稳定化是尺寸和空位净到达率涨落的结果，使空位团在 Oswald ripening 机制作用下进一步长大，而不发生热衰减。

• p. 234 •

辐照期间，在稳定地提供相等数目间隙原子和空位条件下，不同阱之间原子重新分布的原因是这些阱之间的所谓“差异”，即阱捕获间隙原子的数量比捕获空位的多。阱的捕获效率(或强度)，$\rho_S^{I,V}$，可以用每个阱捕获遇到的三维迁移的间隙原子或空位的原子体积数表示，位错的捕获效率 $\rho_S^{I,V}$是指厚度等于垂直于位错线 Burgers 矢量的带条内吸收的原子体积数。捕获单个间隙原子的 $\rho_S^{I_1}$值可能比捕获单个空位的 $\rho_S^{V_1}$值大，因为单个间隙原子与阱的弹性相互作用比单个空位与阱的强。ρ_S 出现不同值的其它原因可能是由于杂质或应力的作用使阱中毒。应力场引起极化效应或缺陷迁移的各向异性，缺陷向与应力方向不同的方向迁移。如果间隙原子(I_s)经滑移环(I_g)一维迁移，预计流向位错的间隙原子流和流向空洞的空位流会出现较大的差异效应或不平衡。最近，Trinkaus 等人研究过这种差异，他们认为出现差异的根本原因是在位错的长程应力场中捕获间隙原子环的距离比捕获空洞的大得多。

最近，文献中出现“产量差异”(Abromeit 和 Wollenberger，1988；Woo 和 Singh，1990)和“级联位置引起的差异”(CLIB)等术语(Yoshiie 等，1991)。术语“产量差异”是根据出离位级联进入缺陷团的间隙原子和空位的数量不相等提出的。在上述稳态情况下，这种现象本身并不直接引起流入不同阱的 EI/EV 流不平衡。CLIB 机理假设：平均而言，来自与空洞重叠的离位级联并终止于空洞的空位数量比间隙原子多。然而，这个假设建立在过分简化的 DC 模型基础上，在它被认为是解释辐照诱发空泡生长的有效机理之前，须经分子动

力学模拟严格地验证。

• p. 235 •

在辐照条件下，流向不同类型阱的间隙原子和空位流的不平衡引起核材料的几种重要辐照损伤现象（可见表 5-9）。空泡长大引起肿胀现象是 Cawthorne 和 Fulton（1967）无意中发现的。Bullough 和 Perrin（1969）、Harkness 和 Lie（1969）和其他人员还将这种现象与位错择优吸收间隙原子联系在一起。建立在此概念基础上的理论模型给出了肿胀率随温度、剂量率和显微组织变化的半定量关系；但是，没有建立肿胀阶段之前孕育期的合适理论。孕育期与显微组织、气体含量、辐照类型等因素的关系是敏感和复杂的。辐照蠕变（或堆内蠕变）被认为是，与应力方向不同的位错应力诱发择优吸收间隙原子引起的（SIPA；Heald 和 Speight，1975）；但存在不能单独由 SIPA 机制解释的实验观测值，因此提出了有助于解释辐照蠕变的其它机理（Mansur，1988）。辐照生长的情况也相似。辐照时非立方晶系材料尺寸变化各向异性称为辐照生长（详见 Woo 和 McElroy，1988）。

Mansur（1988）综合论述了建立辐照损伤模型的方法、成就和问题。Wiedersich（1991）和 Trinkaus 等（1992）采用级联损伤的最新成果分析显微组织变化。在本卷相关章节和参考文献（Gittus，1978；Nolfi，1983；Garner 等，1987，以及 ASTM International Symposia on Effects of Radiation on Materials 和 the International Conferrence on Fusion Reactor Materials 的会议论文集）中可以找到关于特种合金系统的辐照诱发显微组织变化的实验结果和模拟计算工作。

9.5.3 氦气泡形成

固体中杂质氦（及其它惰性气体）的性能特殊，这是由于它的溶解焓很高，为几个电子伏特（例如在 Ni 中为 3eV），所以，即使在接近熔点温度，其平衡浓度也远低于 ppm 量级。这意味着核材料中，以 9.2.3 节叙述的任何一种机制产生的氦是高度过饱和的，因此有析出气泡的强烈趋势。实验结果和理论分析（Trinkaus，1985，1986）指出，辐照时不断积累的氦形成的气泡数量按下列方式变化（图9-39）：开始辐照和产生氦后，在出现大量氦原子

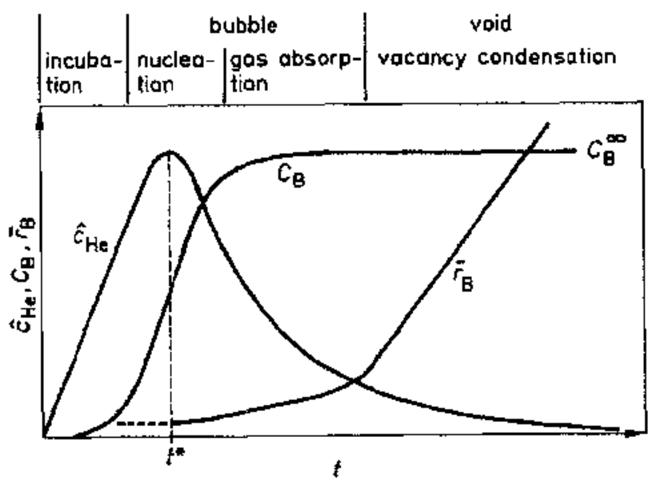


图 9-39 溶质（可迁移）氦浓度 $\hat{c}_{He}$、空腔（气泡或空泡）密度 C_B 和平均空腔半径 $\bar{r}_B$ 随时间变化曲线。示出在不断产生氦情况下，空腔演变的特征阶段（简图，不按比例）。达到最大形核率的时间 t^* 与随后阶段时间相比通常很短

团之前，"溶质"(单个可迁移的)氦原子浓度 $\hat{c}_{He}$ 随时间线性增加(孕育期)；接着原子团吸收扩散的氦，使 $\hat{c}_{He}$ 增长速率下降，当不断产生的"溶质"氦原子与原子团吸收引起的氦原子损失相平衡时，$\hat{c}_{He}$ 和成团速率 $\dot{C}_B$ 都达到最大值($t=t^*$ 时达到形核峰植，图 9-39)。这以后，两个值都降低，并且成团/气泡密度 C_B 达饱和或仅缓慢增加。在这个阶段，新产生的氦原子几乎全部被已有的气泡吸收(长大阶段)。因为氦在固体中溶解度低，所以在氦浓度极低时，即辐照很短时间后就发生氦气泡成核。

• p. 236 •

虽然气泡数量变化的详细动力学复杂，但在两种特定情形下，我们能够推导出形核阶段末期气泡密度的简明表达式：

(1) 在低温($T<0.4T_m$)和高氦产生速率(例如注入 α 粒子或氚衰变)时，在捕获其它氦原子之前，即使双氦原子团也不衰减，因此形成稳定的气泡核。在这种情况下，气泡数量密度由氦产生速率与氦扩散系数的比率决定。另外，如果扩散控制的热或辐照诱发空位成团速率低，那么只有当诸如自间隙原子产生或位错环形成等非热过程提供氦气泡形成所需空间时，氦气泡形成才可能发生(见 Trinkaus 和 Wolfer 的综述，1984)。

(2) 在高温($T>0.4T_m$)和氦产生速率 P_{He} 为小或中等时，即在核材料高温氦脆区，在不断提供氦原子弥补衰减情况下，只有大于某最小尺寸的原子团才能稳定；因此，成核过程必须克服势垒 G_c；G_c 很大程度上取决于氦过饱和度和成核位置的类型(图 9-40)。在这种情况下，晶粒内部的最终气泡密度 C_B^∞ 与氦产生速率 P_{He} 和氦从气泡核离解速率的比值成正比(离解或渗透控制形核)；于是，C_B^∞ 与温度的关系由气泡核的氦原子重溶和氦原子迁移的激活能之和决定。实验观测证实了这些预测。从图 9-41 可以看出，被产生速率 P_{He} 归一化处理后，各作者的奥氏体不锈钢数据位于很窄的带内。从 C_B^∞/P_{He} 随温度变化关系可求得稍低于 3eV 的激活能，这和由另外的氦泡长大实验测定的氦在不锈钢中的渗透能吻合(Rothaut 等，1983)。

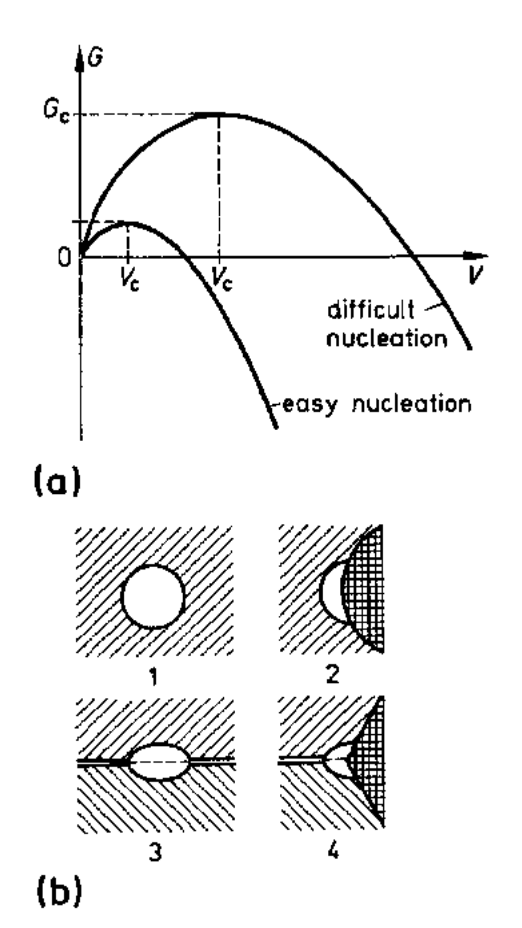


图 9-40 (a)自由焓 G 与空腔体积 V 的关系(简图)。V_c 是临界核的体积。$V<V_c$，原子团趋于衰减；$V>V_c$，原子团将长大。(b)能降低成核势垒 G_c 的气泡位置例子：1. 在理想晶格中；2. 在晶粒内沉淀物上；3. 在晶界；4. 在晶界的沉淀物上(示意图)

• p. 237 •

在扩展缺陷(诸如位错、晶界和沉淀物-基体界面)上，气泡成核的情况更加复杂。这些缺陷是氦原子的吸收体，是容易成核的位置。在这种位置上成核受晶粒内氦原子通量控制。如果原子通量(随时间

变化)已知,根据基体中气泡的相似原理,能够估计出气泡的密度和尺寸。但是,原子通量影响缺陷附近的气泡变化;缺陷同样也影响氦原子通量。在缺陷上形成气泡与在附近基体形成气泡交织在一起,使得从理论上描述很困难。但是,Trinkaus(1986),Singh 和 Forman(1989)已推导出有用的分析表达式,分别描述在基体和晶界成核的各种机理(双原子和多原子),它们是核材料高温晶界氦脆理论模型的基础。

形核停止后,随着时间延长,被吸收的氦原子增加,但只增加气泡的尺寸,不改变它们的密度(图 9-39)。当 $T>0.4T_m$ 时,可以假定气泡吸收了足够的热产生的或辐照诱发的空位,以保持泡内气压接近它的平衡值 p_{He}^*

$$p_{He}^* = \frac{2\gamma}{r_B} \tag{9-11}$$

其中,γ 是表面自由能;r_B 是气泡半径。对理想气体,这种平衡气泡的平均半经 $\bar{r}_B$ 随$(P_{He}t)^{1/2}$增加(图 9-42)。一般而言,在气体驱动生长阶段,在气泡存活的大部分时间内,气泡数量通常不变。关于非理想气体行为和晶界气泡的详细讨论见 Trinkaus(1986)。

由于机械应力的作用和/或辐照诱发空位过饱和,使气体驱动气泡长大转变成空位凝结加速生长(图 9-39)。必须达到某种临界条件才能发生这种转变,从该条件能够定义一个临界半径:

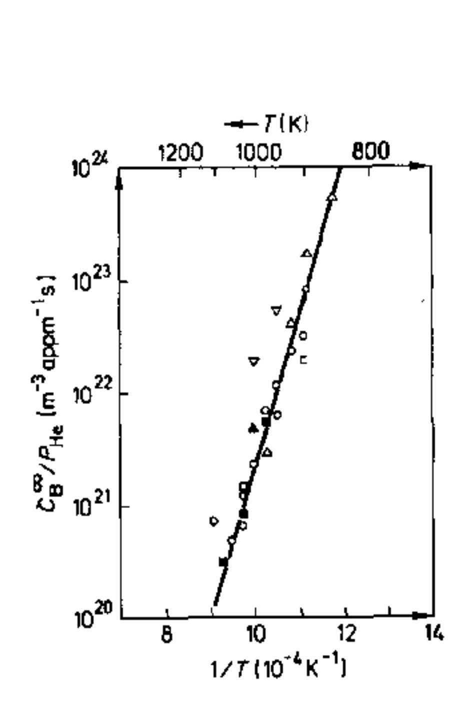


图 9-41 按氦产生速率 P_{He}归一化的气泡浓度 C_B^∞ 与温度倒数 $1/T$ 的关系。在温度 T 不锈钢中注入氦(数据来自不同作者)。与实线对应的激活能是 2.8eV,此值接近 He 在不锈钢中的渗透能(Singh 和 Trinkaus,1992)

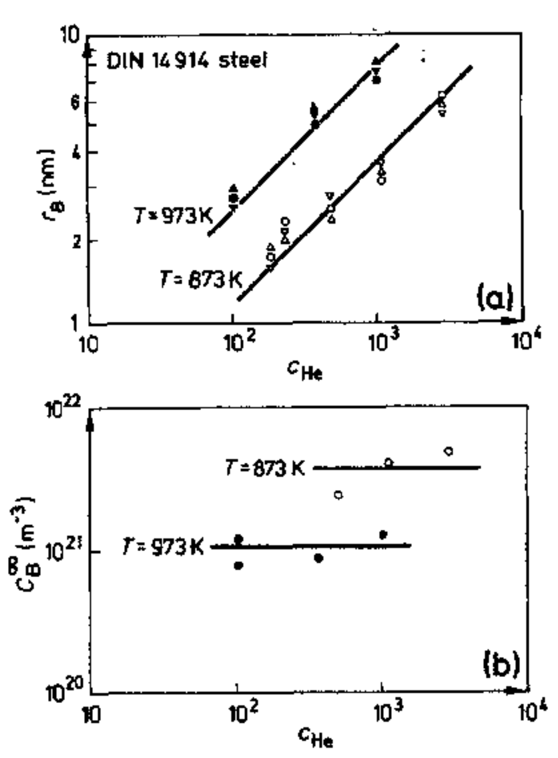


图 9-42 DIN 1.4914 马氏体钢的氦气泡平均半径 $\bar{r}_B$ 和浓度 C_B^∞ 与氦含量 C_{He}的函数关系。分别在 873K 和 973K 以 100appm/h 速率注入氦(Stamm,1988)

• p. 238 •



$$(n\sigma^2)_c=\frac{32F_v\gamma^3}{27K_BT}\quad 和\quad r_B^c=\frac{4\gamma}{3\sigma}\tag{9-12}$$

其中，n 是临界气泡内的氦原子数；$F_v=V/r_B^3\leqslant4\pi/3$，是几何因子，它把气泡体积 V 和半径 r_B 建立起关系；σ 是实际应力或由于辐照诱发的间隙原子和空位流向空洞的流量不平衡引起的有效驱动力（“化学”力）。图 9-43 表示含气体空腔（cavity）的自由能与它的半径的函数关系，说明了“从气泡（bubble）到空泡（void）的转变”：如果在气体驱动长大阶段，气泡已积累了数目为 n 的氦原子，达到 $n\sigma^2=(n\sigma)_c^2$，即 $r_B=r_B^C$，这时不存在自由能最小值，空位凝结引起的不稳定生长开始。

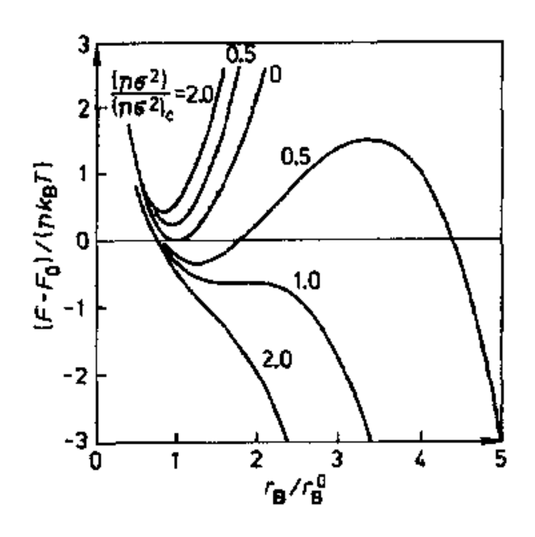


图 9-43　在外应力 σ 作用下，含 n 个理想氦气体原子的气泡的自由能与半径 r_B 的关系。F_0 和 r_B^0 分别是 $\sigma=0$ 时 F 和 r_B 的平衡值。参数代表 $n\sigma^2$ 与其临界值 $(n\sigma^2)_c$ 的比值；临界值时气泡变得不稳定。图的上半部曲线的 σ 是压应力；下部曲线的 σ 是拉应力

临界半径表示空腔长大从气泡长大转变为空泡长大；这个概念已用于分析辐照肿胀（Mansur 等，1986）。在建立氦引起的高温脆化模型研究中（Trinkaus，1985），这个概念和前述成核理论成功地结合在一起。在这些模型中，$r_B\geqslant r_B^C$ 时开始快速不稳定生长，这就是说线性空泡肿胀开始和晶界空腔开始出现裂纹。氦对核材料性能影响的综述见（Ullmaier，1984）。

9.6 致　　谢

R. S. Averback（Urbana），B. N. Singh（Risϕ）和 H. Wollenberger（Berlin）严格审阅了手稿并提出了有益的建议，我们深表感谢。我们特别要感谢 H. Trinkaus（Jülich）富有成果的讨论和宝贵的建议。最后我们感谢 M. Garcia 女士打印手稿及富有技巧和耐心地处理大量修改工作。

9.7 参考文献

Abromeit, C., Wollenberger, H. (1988), *J. Mater. Res. 3 (4)*, 640.

Alurralde, M., Caro, A., Victoria, M. (1991), *J. Nucl. Mater. 183*, 33.

ASTM/E 521-89 (1989), *Standard Practice for Neutron Radiation Damage Simulation by Charged-Particle Irradiation*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., p. 167.

Averback, R. S. (1986), *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 15*, 675–687.

Averback, R. S., Seidman, N. D. (1987), *Mater. Sci. Forum 15–18*, 963.

Averback, R. S., Benedek, R., Merkle, K. L. (1978), *Phys. Rev. B 18*, 4156.

Averback, R. S., Horngming, H., Diaz de la Rubia, T., Benedek, R. (1991), *J. Nucl. Mat. 179–181*, 87.

Banerjee, S., Urban, K. (1984), *Phys. Stat. Sol. (a) 81*, 145.

Barnes, R. S. (1965), *Nature (London) 206*, 1307.

Becker, D., Dworschak, F., Lehmann, C., Rie, K. T., Schuster, H., Wollenberger, H., Wurm, J. (1968), *Phys. Stat. Sol. 30*, 219.

Becker, D. E., Dworschak, F., Wollenberger, H. (1972), *Phys. Stat. Sol. (b) 54*, 455.

Beeler, J. R. (1983), *Radiation Effects Computer Experiments*. New York: North-Holland Phys. Publ.

Bender, O., Ehrhart, P. (1983), *J. Phys. F 13*, 911.

Biersack, J. P., Haggmark, L. G. (1980), *Nucl. Instr. and Meth. 174*, 257 (and later versions of TRIM).

Brailsford, A. D., Bullough, R. (1981), *Phil. Trans. Roy. Soc. (London) 302*, 87.

Bullough, R., Perrin, R. C. (1969), in: *Radiation Damage in Reactor Materials*. Vienna: IAEA, STI/PUB/230, p. 233.

Bullough, T., English, C. A., Eyre, B. L. (1987), *Mat. Science Forum 15–18*, 1069.

Burger, G., Meissner, H., Schilling, W. (1964), *Phys. Stat. Sol. 4*, 267.

Cawthorne, C., Fulton, E. J. (1967), *Nature (London) 216*, 515.

Diaz de la Rubia, T., Guinan, M. W. (1991), *UCRL-JC-107488*.

Diaz de la Rubia, T., Averback, R. S., Horngming, H. (1989), *J. Mater. Res. 4*, 579.

Donnelly, S. E., Evans, J. H. (Eds.) (1991), *Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids*. New York: Plenum Press.

Dunlop, A., Lesueur, D., Morillo, J., Spohr, R., Vetter, J. (1989), *C. R. Acad. Sci. Paris, 309*, Serie II, 1277–1282.

Ehrhart, P. (1991), in: *Landolt-Börnstein*, Vol. III/25, *Atomic Defects in Metals:* Ullmaier, H. (Ed.). Berlin: Springer-Verlag.

Ehrhart, P., Averback, R. S. (1989), *Phil. Mag. A 60*, 283.

Ehrhart, P., Schlagheck, U. (1975), in: *Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals, Proc. Int. Conf.:* Robinson, M. T., Young, F. W. (Eds.). Oak Ridge, TN: Oak Ridge Report CONF-751006-P2.

Ehrhart, P., Robrock, K.-H., Schober, H. R. (1986), in: *Physics of Radiation Effects in Crystals:* Johnson, R. A., Orlov, A. N. (Eds.). Amsterdam: North Holland Phys. Publ.

Enghsh, C. A., Jenkins, M. (1987), *Mater. Sci. Forum 15–18*, 1003.

Flynn, C. P., Averback, R. S. (1988), *Phys. Rev. B 38*, 7118.

Foreman, A. J. E., English, C. A., Phythian, W. J. (1992a), *Phil. Mag. A 66*, 655.

Foreman, A. J. E., Phythian, W. J., English, C. A. (1992b), *Phil. Mag. A 66*, 671.

Garner, F. A., Perrin, J. S. (Eds.) (1985), in: *ASTM-STP 870*, Vol. II. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 863–1163.

Garner, F. A., Packan, N. H., Kumar, A. S. (Eds.) (1987), in: *ASTM-STP 955*. Philadelphia, PA: Am Soc. Test. Mat.

Garner, F. A., Heinisch, H. L., Simons, R. L., Mann, F. M. (1990), *Radiation Effects and Defects in Solids 113*, 229–255.

Gittus, J. (1978), *Irradiation Effects in Crystalline Solids*. London: Appl. Sci. Publ.

Guinan, M. W., Kinney, J. H., Van Konynenburg, R. A., Damask, A. C. (1981), *J. Nucl. Mater. 103/104*, 1217–1220.

Greenwood, L. R., Kneff, D. W., Skowronski, R. P., Mann, F. M. (1984), *J. Nucl. Mater. 122/123*, 1002.

Hamberg, A. (1914), *Geol. Fönen Stockholm Föhr 36*, 31.

Hameed, M. Z., Smallman, R. E., Loretto, M. H. (1982), *Phil. Mag. A 46*, 707–716.

Hardtke, Ch., Schilling, W., Ullmaier, H. (1991), *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B59/60*, 377–381.

Harkness, S. D., Li, C. Y. (1969), in: *Radiation Damage in Reactor Materials*. Vienna: IAEA, STI/PUB/230, p. 189.

Harries, D. R. (1966), *J. Brit. Nucl. Energy Soc. 5*, 74.

Heald, P. T., Speight, M. V. (1975), *Acta Metall. 23*, 1389.

Heinisch, H. L. (1990), *Radiation Effects and Defects in Solids 113*, 53–73.

Heinisch, H. L., Singh, B. N. (1992), *Phil. Mag.*, to be published.

Hertel, B., Diehl, J., Gotthardt, R., Sultze, H, (1974), in: *Applications of Ion Beams to Metals*. New York: Plenum Press, pp. 507.

Hohenstein, M., Seeger, A., Single, W. (1989), *J. Nucl. Mater. 169*, 33.

Howe, L. M., Rainville, M. H. (1979), *Phil. Mag. A 39*, 195–212.

Ishida, I., Sasaki, T., Yoshiie, T., Iwase, A., Iwata, T., Kiritani, M. (1991), *J. Nucl. Mat. 179–181*, 913–916.

Jäger, W., Merkle, K. L. (1988), *Phil. Mag. A 57*, 479–498.

Jaouen, C., Rivière, J. P., Delafond, J., (1991), *Nucl.*

Instr. Meth. Phys. Res. B 59/60, 406–409.

Jenkins, M. L., Wilkens, M. (1976), *Phil. Mag. 34*, 1155–1167.

Johnson, W. L. (1986), *Progr. in Mat. Sci. 30*, 81–134.

Jung, P. (1991), in: *Landolt-Börnstein*, Vol. III/25, *Atomic Defects in Metals:* Ullmaier, H. (Ed.). Berlin: Springer-Verlag.

Kim, S.-J., Nicolet, M.-A., Averback, R. S., Peak, D. (1988), *Phys. Rev. B 37*, 38.

Kinchin, G. H., Pease, R. S. (1955), *Rep. Progr. Phys. 18*, 1.

King, W. E., Benedek, R., Merkle, K. L., Meshii, M. (1982), in: *Point Defects and Defect Interaction in Metals:* Takamura, J., Doyama, M., Kiritani, M. (Eds.). Tokyo: Univ. Tokyo, p. 789.

Kinney, J. H., Guinan, M. W., Munir, Z. A. (1984), *J. Nucl. Mater. 122/123*, 1028.

Kiritani, M., Yoshiie, T., Kojima, S., Satoh, Y. (1990), *Rad. Eff. and Defects in Sol. 113*, 75.

Kirk, M. A., Blewitt, T. H. (1982), *J. Nucl. Mater. 108/109*, 124–136.

Koike, J., Okamoto, P. R., Rehn, L. E., Meshii, M. (1989), *J. Mater. Res. 5*, 1143–1150.

Kulcinski, G. L. (1976), in: *Proc. Int. Conf. Radiation Effects and Tritium Technology for Fusion Reactors*, Gatlinburg, U.S.A.: Watson, J. S., Wiffen, F. W. (Eds.). Springfield, VA: U.S. Dept. of Commerce, p. I-17.

Kulcinski, G. L., Doran, D. G., Abdou, M. A. (1975), *Special Technical Publications 570*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., p. 329.

Liu, H. C., Mitchell, T. E. (1983), *Acta Metall. 31*, 863–872.

Luzzi, D. E., Mori, H., Fujita, H., Meshii, M. (1986), *Acta Metall. 34*, 629–639.

Mansur, L. K. (1988), in: *Kinetics of Nonhomogeneous Processes:* Freeman, G. R. (Ed.). New York: Wiley-Interscience.

Mansur, L. K., Lee, E. H., Maziasz, P. J., Rowcliffe, A. P. (1986), *J. Nucl. Mater. 141–143*, 633.

Maziasz, P. J. (1988), in: *Proc. Internat. Conf. on Materials for Nuclear Reactor Core Applications*, Vol. 2. Bristol, England. London: BNES.

Merkle, K. (1976), in: *Radiation Damage in Metals:* Peterson, N. L., Harkness, S. D. (Eds). Metals Park, OH: Am. Soc. Met., p. 75.

Metzner, H., Sielemann, R., Klaumünzer, S., Hunger, E. (1987), *Phys. Rev. B. 36*, 9535.

Miehle, W., Plewnia, A., Ziemann, P. (1991), *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 59/60*, 410–413.

Müller, A., Naundorf, V., Macht, M. P. (1988), *J. Appl. Phys. 64*, 3445,

Muroga, T., Ishino, S., Okamoto, P. R., Wiedersich, H. (1984), *J. Nucl. Mater. 122/123*, 634.

Nastasi, M., Mayer, J. W. (1991), *Materials Science Report 6*, 1–51.

Nolfi, F. V. (Ed.) (1983), *Phase Transformations During Irradiation*. London: Appl. Sci. Publ.

Norgett, M. J., Robinson, M. T., Torrens, I. M. (1975), *Nucl. Eng. Des. 33*, 50.

Okamoto, P. R., Meshii, M., (1989), in: *Science of Advanced Materials:* Wiedersich, H., Meshii, M. (Eds.). Metals Park, OH: Am. Soc. Met., pp. 33–98.

Packan, N. H., Stoller, R. E., Kumar, A. S. (Eds.) (1990), *ASTM-STP 1046*, Vol. II. Philadelphia, PA: Am Soc. Test. Mat., p. 5–373.

Peisl, J., Franz, H., Schmalzbauer, A., Wallner, G. (1991), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 209. Chicago, IL: Mat. Res. Soc., p. 271.

Phythian, W. J., English, C. A., Yellen, D. H., Bacon, D. J. (1991), *Phil. Mag. A 64*, 821–833.

Protasov, V. I., Chudinov, V. G. (1982), *Radiation Effects 66*, 1–7.

Qaim, S. M. (1981), *Handbook of Spectroscopy*, Vol. 3. Boca Raton: CRC Press, p. 141.

Rauch, R., Peisl, J., Schmalzbauer, A., Wallner, G. (1990), *J. Phys. Condens. Matter 2*, 9009.

Reiley, T. C., Jung, P. (1977), in: *Proc. Int. Conf. on Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials*, Scottsdale, U.S.A.: Bleiberg, M. L., Bennett, J. W. (Eds.). New York: AIME, p. 295.

Rehn, L. E., Okamoto, P. (1987), *Mater. Sci. Forum 15–18*, 985.

Rothaut, J., Schroeder, H., Ullmaier, H. (1983), *Phil. Mag. A 47*, 781.

Schilling, W., Burger, G., Isebeck, K., Wenzl, H. (1970), in: *Vacancies and Interstitials in Metals:* Seeger, A., Schumacher, D., Schilling, W., Diehl, J. (Eds.). Amsterdam: North Holland, Phys. Publ.

Schulson, E. M. (1979), *J. Nucl. Mat. 83*, 239–264.

Seidman, D. N., Averback, R. S., Benedek, R. (1987), *Phys. Stat. Sol. (b) 144*, 85.

Seitz, F., Koehler, J. S. (1956), *Solid State Phys. 2*, 305.

Shimomura, Y., Fukushima, H., Guinan, M. W. (1990), *J. Nucl. Mater. 174*, 210.

Singh, B. N., Foreman, A. J. E. (1989), *ASTM-STP 1046*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat. p. 555–571.

Singh, B. N., Trinkaus, H. (1992), *J. Nucl. Mater. 186*, 153.

Stamm, U. (1988), Ph.D. thesis, RWTH Aachen (Germany).

Theiss, U., Wollenberger, H. (1980), *J. Nucl. Mater. 88*, 121.

Thome, L. (1988), in: *Nuclear Physics Applications on Materials Science:* Recknagel, E., Soares, J. C. (Eds.) Dordrecht: Kluwer Academic Publ., pp. 183–208.

Trinkaus, H. (1985), *J. Nucl. Mater. 133/134*, 150.

Trinkaus, H. (1986), *Radiation Effects 101*, 91.

Trinkaus, H., Wolfer, W. G. (1984), *J. Nucl. Mater. 122/123*, 552.

Trinkaus, H., Singh, B. N., Foreman, A. J. E. (1992), to be published in *J. Nucl. Mater.*

Turnbull, D. (1984), in: *Second Israel Materials Eng. Conf.:* Grill, A., Rokhlin, S. I. (Eds.). Israel: Beer-Sheva.

Ullmaier, H. (1984), *Nuclear Fusion 24*, 1039.,

Ullmaier, H. (Ed.) (1991), in: *Landolt-Börnstein*, Vol. III/25, *Atomic Defects in Metals:* Berlin: Springer-Verlag.

Urban, K., Saile, B., Yoshida, N., Zag, W. (1982),

Point Defects and Defect Interaction in Metals: Takamura, J., Doyama, M., Kiritani, M. (Eds.). Tokyo: Univ. Tokyo Press, p. 783.
Vetrano, J. S., Bench, M. W., Robertson, I. M., Kirk, M. A. (1989), *Metall. Trans. 20 A*, 2673.
von Rossum, M., Cheng, Y.-T. (1988), *Defect and Diffusion Forum 57/58*, 1–32.
Wallner, G., Franz, H., Rauch, R., Schmalzbauer, A., Peisl, J. (1989), *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 138*, 35.
Weber, W. J., Mansur, L. K., Clinard, F. W., Parkin, D. M. (1991), *J. Nucl. Mater. 184*, 1.
Wiedersich, H. (1991), *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 59/60*, 51.
Wiedersich, H. (1992), *Materials Science Forum 97–99*, 59.
Wigner, E. P. (1946), *J. Appl. Phys. 17*, 857.
Williams, S., Poate, J. M. (Eds.) (1984), *Ion Implantation and Beam Processing*. New York: Academic Press.
Winterbon, K. G., Sigmund, P., Snaders, J. B. (1970), *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk 37*, 1.
Wolf, D., Okamoto, P. R., Yip, S., Lutsko, J. F., Kluge, M. (1990), *J. Mater. Res. 5*, 286.
Wollenberger, H. (1990), *Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res. B 48*, 493–498.
Woo, C. H., McElroy, R. J. (1988), *J. Nucl. Mater. 159*.
Woo, C. H., Singh, B. N. (1990), *Phys. Stat. Sol. B 159*, 609 [and (1992), *Philos. Mag. A*, to be published].
Yoshiie, T., Satoh, Y., Kojima, S., Kiritani, M. (1991), *179–181*, 954.
Zinkle, S. J. (1988), *J. Nucl. Mat. 155–157*, 1201.

一般阅读资料：

Atomic Defects in Metals, in: *Landolt–Börnstein*, Vol. III/25; Ullmaier, H. (Ed.) (1991). Berlin: Springer-Verlag.
Averback, R. S., Seidman, D. N. (1987), *Energetic Displacement Cascades and their Roles in Radiation Effects*, in: *Materials Science Forum*, Vol. 15–18. Zurich: Trans Tech Publications.
Mansur, L. K. (1988), *Mechanics and Kinetics of Radiation Effects in Metals and Alloys*, in: *Kinetics of Nonhomogeneous Processes:* Freeman, G. R. (Ed.). New York: Wiley-Interscience.
Physics of Irradiation Effects in Metals, in: *Materials Science Forum*, Vol. 97–99: Szenes, G. (Ed.) (1992). Zurich: Trans Tech Publications.
Physics of Radiation Effects in Crystals: Johnson, R. A., Orlov, A. N. (Eds.) (1986). Amsterdam: North-Holland.
Radiation Damage in Metals: Peterson, N. L., Harkness, S. D. (Eds.) (1976). Metals Park, OH: Am. Soc. Met.
Ullmaier, H., Schilling, W. (1980), *Radiation Damage in Metallic Reactor Materials*, in: *Physics of Modern Materials*, Vol. I. International Atomic Energy Agency-SMR-46/105.

10　聚变堆材料

Dale L. Smith, Richaid F. mattas and michael C. Billone
Argonne National Laboratory Argonne, IL, U. S. A.
（邢忠虎 译　钱家溥 校）

目　录

符号与缩语表

a	有效晶粒半径
a_1	钢的适应系数
a_2	陶瓷增殖剂的适应系数
a_s	多孔固体比表面
C	可迁移氢浓度
$C(a,t)$	随时间而变的氚表面浓度
C_p	定压比热
C_T	氢捕获浓度
D	扩散,每个原子的离位次数
D_0	指数前系数
D_e	水力直径
D_p, d_p	粒子直径;大,小
E	杨氏模量;能量

E_B	氢缺陷结合能
E_D	迁移能
E_S	溶解热
E_T	逃逸能
E_x	原子从表面进入固体内的激活能
G	由于等离子体氢轰击,热间隙,线性畸变所造成的注入源
$\dot{G}$	产氚速率
G_α	He 含量
g	跳跃距离,质量通量
h	辐射传热
h_c	传热系数
H_s	(钢等)较软材料的硬度
I, I_0	氚储存
J	整体氢通量,整体氚通量
k	玻尔兹曼常量,导热系数
k_a	吸附速率常数
k_b	颗粒材料热导率
k_d	能吸速率常数
k_{eff}	有效热导率
k_g	He 导热系数
k_{Jc}	断裂韧性
k_r	分子再结合速率常数
M	热应力因子
m	$2g/D_p$
N_f	失效疲劳循环次数
N_u	努塞尔数
P	拉森-米勒参数
p	孔隙率
p, p_{12}	压强
P_f	堆积分数
P_g	He 压强
P_{H_2}	H_2 分压
P_{H_2O}	水蒸气分压
P_{HT}	HT 分压
P_{HTO}	HTO 湿压
Pr	Prandtl 数

Q^*　传输热

R　理想气体常数

r_1　钢的粗糙度方均根

r_2　增殖剂或铍的粗糙度均方根

r_{12}　$[(r_1^2+r_2^2)/2]^{\frac{1}{2}}$

Re　雷诺数

S　溶解度

S_t　氚溶解度

S_0　Sievert 指数前系数

S_m　允许应力

S_{mt}　与时间有关的瞬时允许应力

T, T_b, T_0　温度

T/T_m　相对温度

T_1　钢表面温度

T_2　增殖剂或铍表面温度

T_e　等离子边缘温度

T_g　平均间隙温度

T_{irr}　辐照温度

T_m　溶化温度

T_r　参考温度

T_{test}　试验温度

V, V_0　体积

V　整体速度

Z　原子序数

α　分子结合系数；热膨胀系数

α_m　平均热膨胀系数

δ　拉伸塑性

δ　k_g/k_h

ε　总应变

ε_1　钢热发射率

ε_2　陶瓷增殖剂或 Be 的发射率

ε_c　总应变的蠕变成分

ε_c^{th}　热蠕变应变

ε_p　总应变的塑性成分

ε_s　总应变的肿胀成分

$\Delta\varepsilon_t$　总应变范围

ε_{th}　总应变的热膨胀成分

λ　$4.4919786\times10^{-11}T^{2.332}D_p$

μ	粘滞系数
ν	泊松比
ρ	密度
ρ_0	初始密度
ρ_{irr}	辐照后密度
σ	表面粗糙度
σ	斯特藩-玻尔兹曼常量[5.67×10^{-8}W/(m^2·K)]
σ	单轴应力
σ_e	等效应力
σ_0	屈服强度

· p. 247 ·

σ_y	屈服应力
τ	居留时间
ϕ	注量
ϕ_s	氢分子离开表面的注量
appm	每百万分子的原子份额
CCC	碳-碳复合材料
CW	连续波
DBTT	脆塑转变温度
dpa	每个原子的离位次数
DT	氘氚
EDN	中子注量
EFPD	有效满功率天数
EOL	寿期结束
ESR	电子自旋共振
HFIR	高通量同位素堆
ITER	国际热核实验堆
LOCA	失水事故
OA	光轴
PCA	初步候选合金
PFC	面向等离子体部体
PM	粉末冶金
PWHT	焊接后热处理
rms	方均根
RT	室温
SA	固溶退火
SS	不锈钢
TBD	待定
TBR	氚增殖比

TD	理论密度
TE	总伸长
TPX	氚等离子实验
UTS	极限拉伸强度
wppm	重量的百万分之一
YS	屈服强度

10.1 前　　言

聚变动力是潜在的、安全的，以及环保和经济性好的电力能源。然而聚变动力的实现，在很大程度上有赖于成功地开发核部件的高性能材料。目前聚变研究的国际项目主要是托卡马克，该装置采用10～12特斯拉的强磁场约束等离子体。其它磁约束方法如仿星器和反场箍缩以及激光或高能离子来驱动的惯性约束概念也正在研究之中。尽管有好几种轻离子结合能产生聚变反应，但氘氚反应最容易实现，是目前最有应用前途的燃料，因此本章只讨论有关DT燃料的托卡马克中的材料问题。

近年来托卡马克的概念设计已取得进展，各种堆部件的要求已明确，候选材料的选择已有共识。最有意义的商用堆设计包括STARFIRE(Baker等，1980)。更新的设计有TPSS(Ehst等，1986)和ARIES(Najmabadi和Conn，1991，ARIESI；Conn等，1994，ARIES-Ⅱ)。这些设计中采用了先进的托卡马克概念。最近在国际热核实验堆ITER研究中已完成了一个完备的实验动力堆设计。该装置由日本、欧洲和前苏联和美国共同合作(IAEA，1991)。图10-1表示了聚变堆示意图。托卡马克聚变堆的主要部件如下：(1)第一壁，它构成等离子体室，(2)偏滤器系统，它从DT反应中取出氦，(3)包层系统，它将聚变能转换成热能，同时增殖燃料循环中所需的氚，(4)磁场屏蔽，(5)容器结构，(6)磁场系统，(7)燃料和等离子体辅助热源，本章范围限于核系统的材料，如第一壁，包层和偏滤器。图10-2是托卡马克堆的轴向图，并标明了主要部件结构。核系统的基本作用列于表10-1中。图10-3

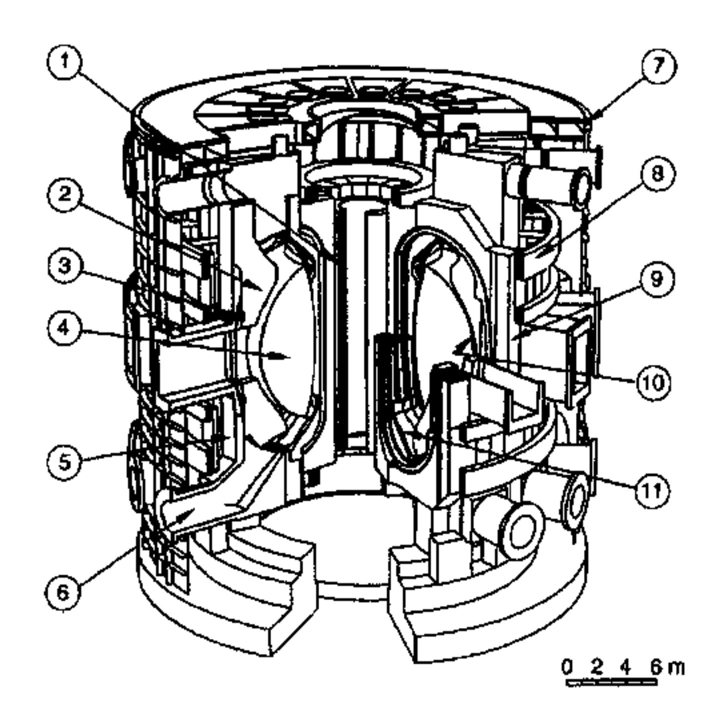


图10-1　托卡马克聚变堆示意图：
1. 中央螺线管；2. 屏蔽/包层；3. 活动线圈；4. 等离子体；5. 真空容器屏蔽；
6. 等离子体排出；7. 低温恒温器；8. 轴向场线圈；9. 环向场线圈；10 第一壁；11. 偏滤板

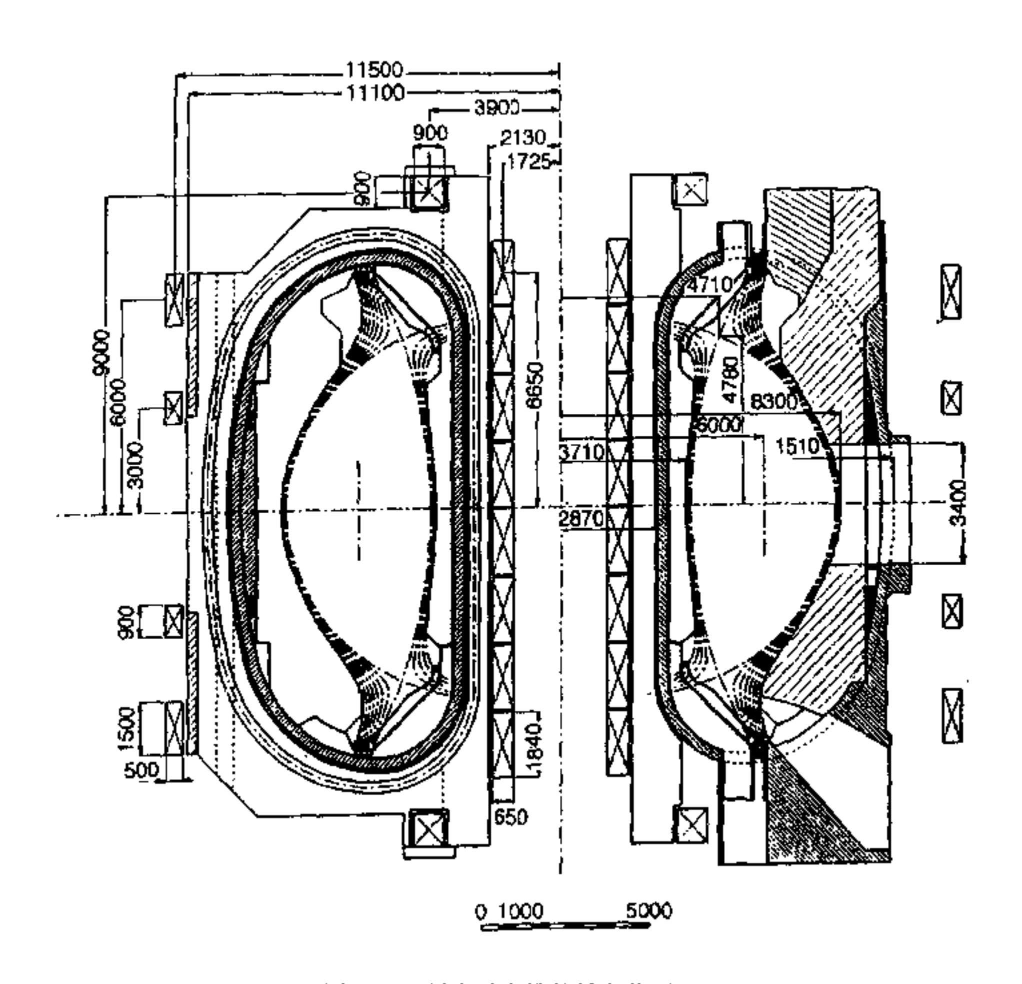


图 10-2　托卡马克堆的轴向截面(mm)

和10-4是动力堆中偏滤器和典型的第一壁/包层系统示意图。偏滤器由结构材料组成，其中含有冷却剂并支撑面对等离子体材料。并可能敷有绝缘体层用以将在等离子体破裂时的电磁感应负载减少到可以容忍的水平。偏滤器必须能承受高热负荷，与冷却剂相容，在高中子通量下整个寿期内保持完整。第一壁系统与偏滤器有相同的性能要求，但表面热负荷不那么严重。第一壁也用作包层结构的一部分，包层中含有氚增殖剂，可能还有冷却剂和中子倍增剂。第一壁/包层中可能敷有绝缘体层用以减少等离子体破裂时感应的电磁负荷。

表 10-1　聚变堆包层的功能和要求

包层主要功能
·聚变能转换成热
·燃料循环需要的增殖氚
包层主要要求
·生产中够氚
·满意的氚再生性能
·有效热再利用
·满意的可靠性和运行寿命
·易安装/维护/检修
·满意安全的环境影响
·满意的经济性

• p. 249 •

表 10-2 列出了结构，面对等离子体和氚增殖材料的主要候选材料。这些材料是根据安全、环保和预期性能的原则筛选出来的。聚变动力开发的主要动机是其安全性和环保优

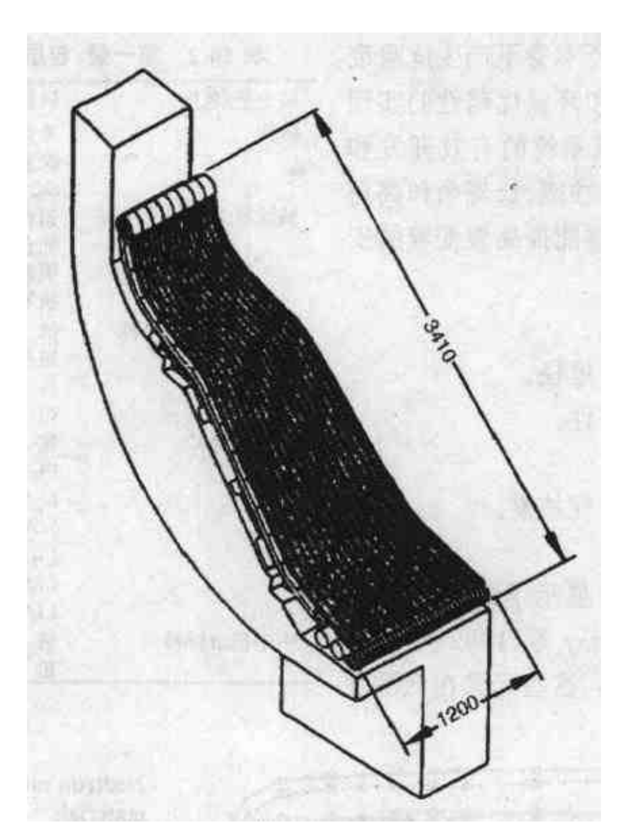


图 10-3　偏滤器示意图

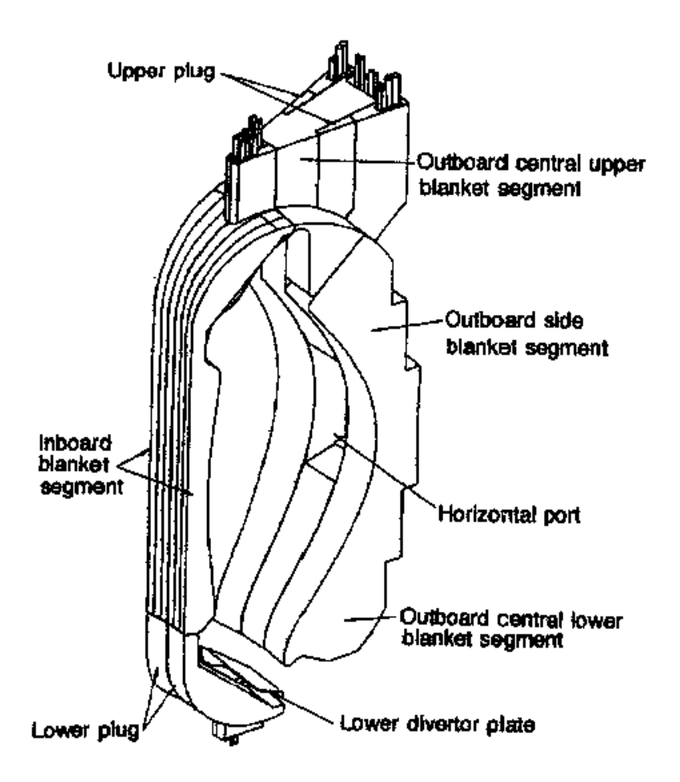


图 10-4　托卡马克堆的第一壁/包层的示意图

越性。因为DT燃料循环本身不产生危险废料，因此聚变堆安全性和环保优越性的实现在很大程度上取决于核系统的有效开发和选择。材料不仅要有高性能、长寿命和高可靠性，下列主要因素同样能提高聚变堆的安全性和环保吸引力：

——放射性衰变热。

——放射性的传播途径。

——潜在生物危害性。

——比放射性。

——长半衰期放射性核素。

• p. 250 •

图10-5和图10-6显示了选定材料在典型的聚变中子谱(Attay等，1992)辐照下的诱发放射性和衰变热。这些元素在低诱发

表10-2　第一壁，包层和偏滤器候选材料

第一壁/色层结构	钒基合金
	奥氏体钢
	铁素体钢
	SiC/SiC复合材料
偏滤器结构	铜合金
	铌合金
	钼基合金
	钒基合金
面向等离子体材料	铍
	碳/碳复合材料
	钨
	钼(铌)
氚增殖材料	锂
	Pb-Li合金
	Li_2O
	$LiAlO_2$
	Li_2ZrO_3
	Li_4SiO_4
	Li_2TiO_3
中子倍增材料	铍
	铅

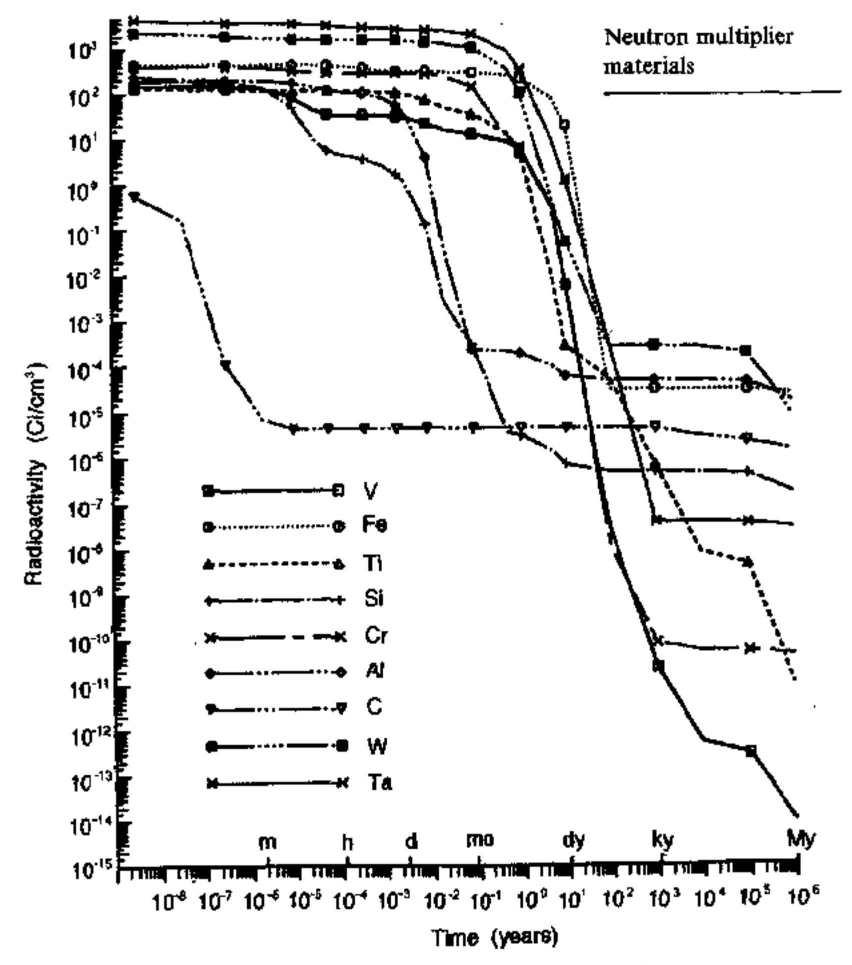


图10-5　选定元素在典型的聚变中子谱
(TPSS第一壁外板，20.0MWy/m²)辐照后的活度计算值

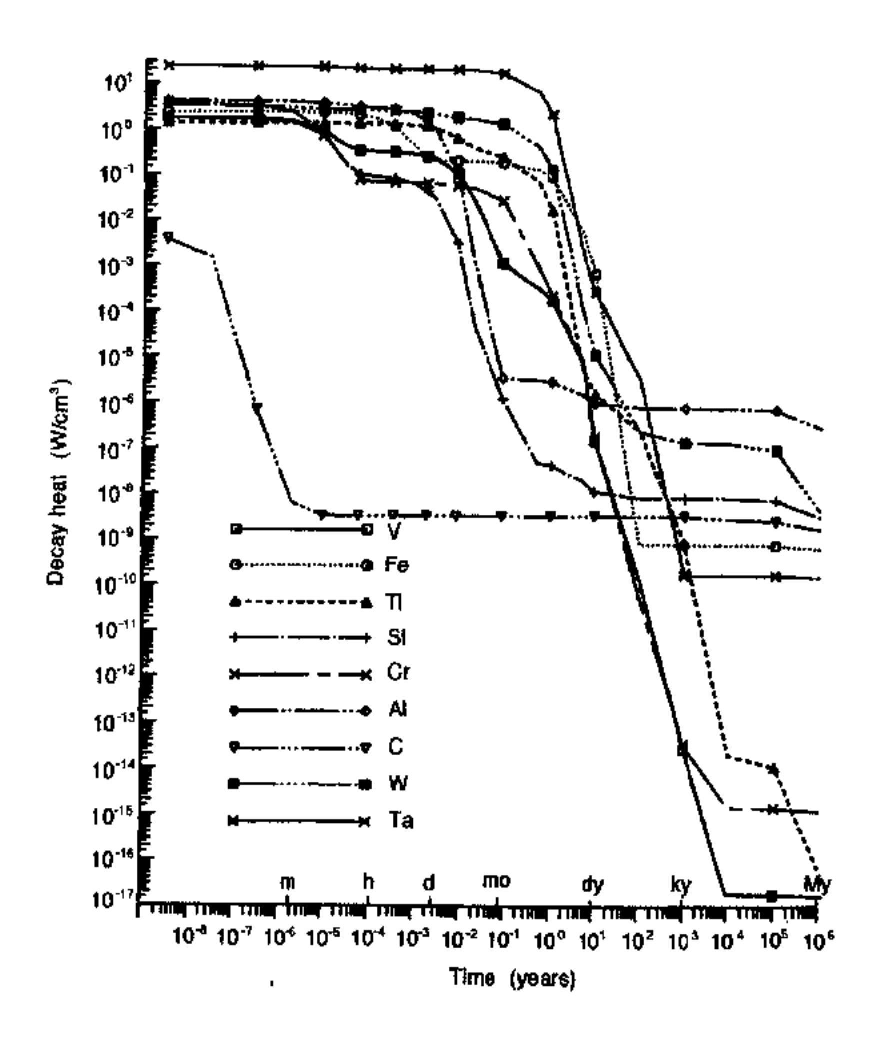


图 10-6　选定元素在典型的聚变中子谱(TPSS 第一壁外板，20.0MWy/m^2)辐照后，在停堆后衰变热作为时间的函数

放射性或快速衰变方面有优势。各种元素或化合物的挥发性在安全方面也很重要。D. L. Smith 等(1984)和 Holdre 等(1989)研究了聚变堆材料的安全性问题。

下列各节讨论了候选材料概要、性能要求、现有数据库、安全及环保因素和核系统材料的研究和开发。10.2 节讨论第一壁/包层和偏滤器的结构材料；10.3 节讨论面对等离子体材料；10.4 节讨论氚增殖剂和中子倍增材料；10.5 节简要评述绝缘材料问题。

· p. 251 ·

10.2　结构材料

本节讨论托卡马克聚变堆的第一壁/包层和偏滤器的结构材料。这些结构材料在使用中应能在聚变堆的严酷的辐照、热、化学和应力工况下保持机械完整性和尺寸稳定性。这些候选材料必须有较好的抗辐照损伤性能，能在高温应力状态下运行，与面对等离子体材料和其它包层材料相容，与氢等离子体相容，能承受高表面热负荷。同时结构材料还必须有丰富的取材资源和容易制造等。结构材料的选择受到冷却剂和氚增殖剂选择的强烈影

响，因为这两者影响反应堆运行温度。

材料的各种性能和运行参数影响结构材料的选择。主要性能有：物理，机械，化学和中子性能。主要参数有：运行温度，表面热通量，寿期内的中子注量，应力/负荷要求。为了降低温度和应力梯度，较低的膨胀系数，高热导和低弹性模量是重要的物理性能。高温抗拉强度和蠕变强度是重要的性能指标。结构应保持一定的塑性以承受通常和瞬时负荷条件下的热应变和机械应变。过份的辐照肿胀或蠕变能导致尺寸变化，最后引起失效。疲劳和裂缝生长在应用中可能很重要。尽管商用堆将在稳态下工作，近期的实验堆 ITER（I-AEA，1991）很可能以数千秒的周期脉冲式地运行。

· p. 252 ·

10.2.1 第一壁/包层结构

表 10-3 列出了几种候选第一壁/包层结构材料。表中还包括了作为候选材料的每一种合金的状态简介。目前的重点在于镍稳定化的奥氏体钢（改性的 316 型），含有 8%—12%Cr 的马氏体钢和钒基合金。下面详细讨论这几种合金。有关其它材料的状态只作简要介绍。

表 10-3 正在考虑的第一壁/包层结构的候选材料

奥氏体钢
铁素体/马氏体钢
钒基合金
SiC/SiC 复合材料
钛基合金
镍基合金
锰基合金
铌基合金
钼基合金
铝合金

SiC/SiC 复合材料近期才被认为聚变堆候选结构材料（Najmabadi 和 Conn，1991）。其基本优点在于低活化性和高温运行的潜力。单片 SiC 是典型的低塑性陶瓷。制造和大部件连接都很困难，断裂韧性低（Jones 等，1992），有些辐照数据（Jones 等，1992）表明其热导在低通量下显著降低，然而 SiC/SiC 复合材料比单片材料有更好的断裂韧性（Jones 等，1992）。现有数据不足以评估该材料作为聚变堆结构材料的潜力。主要关键问题如下：

· p. 253 ·

——制造大部件的成本可接受；

——在保持高温和低活性性能下连接材料；

——在高的氦衰变速率下抗辐照损伤；

——密封材料制造；

——和候选氚增殖剂的相容性。

为了评估该材料的潜力需要进一步的研究和开发。

钛有低的活化性能并且在非核应用方面有大量的工业经验。钛基合金使用的主要问题是与氢（DT）等离子体的相容性，高温蠕变强度和辐照效应。钛合金有较高的氢溶解度和渗透率，这些合金在一定条件下有氢脆的问题。还需要考虑的问题是钛合金结构的高氚储存量。在 10^{-3}Pa 的等离子体氚气压下，钛材料中的平衡氚浓度在温度低于 300℃时就超过 100wppm（Davis 和 Smith，1979）。通常钛基合金在 450℃左右蠕变强度显著降低。由于辐照效应数据有限，很难估计钛合金在辐照环境下的性能和寿命极限。唯一发表的钛合金辐照结果（Peterson，1982）表明在 450—500℃时，5×10^{22}n/cm^2 注量下有肿胀和空洞形

成。钛合金容易制造，但焊接需要在惰性气体气氛下完成，对于某些合金焊接后还需要消除应力。由于低温极限强度低和低热导，当采用氦冷却剂时选用钛合金变得没有吸引力。还需要进一步研究钛合金与氚增殖剂的相容性。由于固有温度和热通量极限、氚储存和未知辐照性能极限等原因，该合金系列尚未被认为是主要候选材料。

• p. 254 •

高镍合金比奥氏体或马氏体钢都有更好的高温强度。然而它们都有相同的热膨胀系数和热导，不能承受高热通量。这些合金通常能抵抗辐照肿胀(Bates 和 Johnston，1977)。镍合金的主要问题是辐照对塑性的影响。镍暴露在聚变中子中将产生大量的氦，并导致温度＞600℃时的脆化(Yang 和 Hamilton，1984)。另外，由于热时效或低温辐照硬化镍合金容易失去塑性(Lauritzen 等，1981)。镍在辐照下形成长寿命活化物，因此镍合金不宜作第一壁/包层材料。

用锰代替并不含钼的锰钢可用作减低活性的奥氏体钢。该合金的物理和力学性能和镍稳定的奥氏体钢类似，因此性能极限也相同。尽管长寿命活化问题得到改善，但锰更比大多数合金元素更容易挥发和有更高的衰变热(Piet 等，1990)。因此锰钢的安全性和力学性能都不理想，看出不是一种有吸引力的结构材料。

• p. 255 •

铌合金有许多优异性能可作为第一壁/包层结构材料。然而由于长寿命活化产物，考虑到废物处理的困难，它在这方面的应用不再予以考虑了。但由于其高表面热通量能力，铌合金仍可能用作偏转器结构材料。

钼合金也曾被考虑作为第一壁/包层结构材料(Badger 等，1975)。其表面热通量能力和活化性能与铌合金类似。然而钼合金难以制造和焊接，对辐照脆化敏感，氧化物易挥发。该合金不再作为第一壁/包层结构。

铝合金作为候选结构材料，主要是指近期反应堆应用。铝合金有高的热导率，并能承受高热负荷。然而其熔点低(660℃)，并且蠕变强度低而工作温度有限。最初认为铝是低活化材料，然而长半衰期的^{26}Al 改变了这一看法。同时该材料的高电导使得其在等离子体破裂时有高的电磁感应负荷。该合金不再被认为是第一壁/包层结构。

10.2.1.1 奥氏体钢

奥氏体钢在裂变堆中已被广泛应用(见第 6 章)，因此它已有一个很完备的核应用数据库。基于这一原因，奥氏体钢常被当作参考合金，在研究其它候选合金时，常将其相应的性能参数与奥氏体钢相比较。这类合金主要是改进的 316 不锈钢(Kohgama 等，1992)。表 10-4 对奥氏体钢与铁素体/马氏体钢和钒基合金的主要性能和关键的设计问题作了定性的比较和对照。固溶退火材料是最容易制造和焊接的材料之一。然而这类材料屈服强度低且不能抵抗辐照肿胀(Maziasz，1985；Kohgama 等，1992)。基于反应堆发展计划，发现 20%的冷加工可以显著增加强度和抗辐照肿胀(Grossbeck，1991)。改变其成分，如铬降到 14%，镍增到 16%，再加入 0.3%的钛(Grossbeck，1991)可以改善抗辐照性能。尽管在裂变堆条件下，冷加工可以抵抗辐照损伤，正如下面将要讨论的那样，在模拟聚变堆条件下，当合金中同时产生氦时性能改变并不明显。由于奥氏体钢较差的物理性能，主要的设计问题是在聚变条件下该材料热应力因子低，表面热通量能力有限，抗肿胀能力有限，抗液态

金属腐蚀能力有限，并可能有水应力腐蚀等问题。表 10-5 列出了奥氏体钢(参考合金为 PCA)和马氏体钢 HT-9 和钒合金(V-Cr-Ti)的设计参数比较。

表 10-4 候选第一壁/包层结构合金的定性比较

主要性能	关键设计问题
奥氏体钢(改进型 316)	
・核应用最广泛的数据库	・热应力因子低
・良好的加工性能/可焊性	・抗液态金属腐蚀有限
抗氧化	・有限的运行温度(辐照)
选择辐照肿胀最佳条件	・有限的抗辐照寿命(肿胀)
	・辐照蠕变限度
	・在水里可能的应力腐蚀效应
铁素体/马氏体钢	
・扩展未辐照数据库	・焊接工艺规程要求
・热应力因子优于奥氏体钢	・铁磁材料
・液态金属相容性优于奥氏体钢	・高于室温的 DBTT
・抗肿胀优于奥氏体钢	・限制运行温度
钒基合金(V-Cr-Ti)	
・具有高温运行潜力	・有限数据库/加工经验
・热应力因子优于铁素体钢	・焊接工艺规程要求
・预计抗液态金属腐蚀性能较好	・在高温下氧化/污染
较好的中子性能	・社弗

表 10-5 候选结构材料的性能

性能	依据	PCA	HT-9	VCrTi
熔化温度(℃)		1400	1420	1890
密度(g/cm³)		8.00	7.80	6.20
热导率[a][W/(m・K)]		19.50	26.50	28.00
热扩散率[a](μΩ・m)		1.01	0.91	0.74
热膨胀系数[a](10^{-6}/K)		17.60	11.80	10.30
弹性模量[a](GPa)		168	190	118
热应力因子[a] $k(1-v)/(aE)$ [W/(MPa・m)]		4.8	8.6	15.4
极限强度[a](MPa)		600	630	680
屈服强度[a](MPa)		560	450	440
腐蚀温度范围(℃)	(5－20μm/y@1.5m/s)			
Lithium		430－470	535－580	>750[b]
Li-Pb		370－400	410－450	>650[b]
最高运行温度(℃)	He embrittlement (>$0.57T_m$－50℃)	550	550	750[b]
DBTT (辐照过)(℃)		<RT	>125	<RT(?)
肿胀寿命(DPA)	5%	100(500℃) 150(400℃)	～200(425℃)	>200(600℃)
设计应力界线[c](MPa)				
S_m(unirrad.)	1/3UTS@T	205(500℃) 195(550℃)	175(500℃) 160(550℃)	200(500℃) 235(650℃)
S_{mt}(unirrad.)3×10^4h(PCA) 6×10^4h(HT-9,VCrTi)	1%e 1/3UTS@T	205(500℃) 190(550℃) 190(500℃)	145(500℃) 85(550℃) 175(500℃)	220(500℃) 235(650℃) 220(500℃)

性能	依据	PCA	HT-9	VCrTi
S_{mt}(irrad.)75DPA	5%ε	175(550℃)	160(550℃)	235(650℃)
		190(400℃)	198(400℃)	
100 DPA		150(550℃)	160(550℃)	
		155(400℃)	163(400℃)	165(500℃)
150 DPA		130(550℃)	150(550℃)	165(650℃)
			125(400℃)	125(500℃)
			115(550℃)	125(650℃)
中子性能[d]				
(at 1 MW·y/m²)				
DPA		11.3	11.1	11.3
H (appm)		594	450	240
He (appm)		157	110	57
Q (W/cm³)		9.8	9.8	7.1

a. 对于 PCA 为 400℃；对于 VCrTi 为 500℃[参考数据由 D. L. Smith 等(1991a)给出]；b. 对于 VCrTi 为估算值；c. 根据D. L. Smith 等给出(1991a)报道的 Majumdar 的计算值；d. 根据包覆材料成分的估算值[来自 Gohar(1981)未发表的数值]。

300 型奥氏体钢有优越的成型和制造性能。对任何一种熔合焊接工艺都有优良的可焊性。然而焊接，高温圷焊或其他高温工艺都可能退火或改变冷加工微观结构。

基本性能

• p. 256 •

图 10-7 到 10-11 显示了几类材料的物理性能随温度而变化的比较。从设计的角度来看，热应力因子和热蠕变性能由于限制表面热通量是重要的性能比较指标。图 10-12 显示了作为奥氏体钢壁厚函数的热通量极限的计算值。图 10-13 显示了用 Larson-Miller 参数

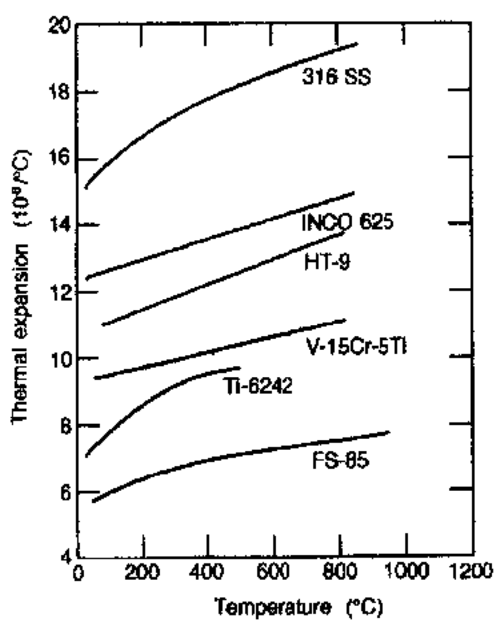


图 10-7 候选合金的热膨胀

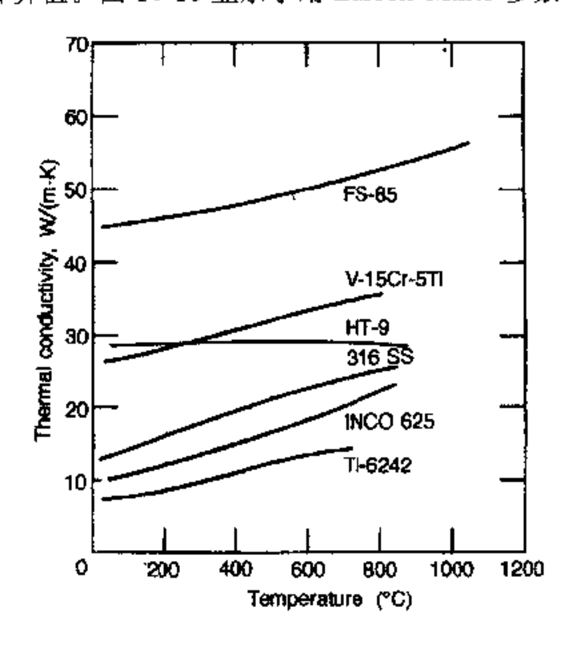


图 10-8 候选合金的热导率

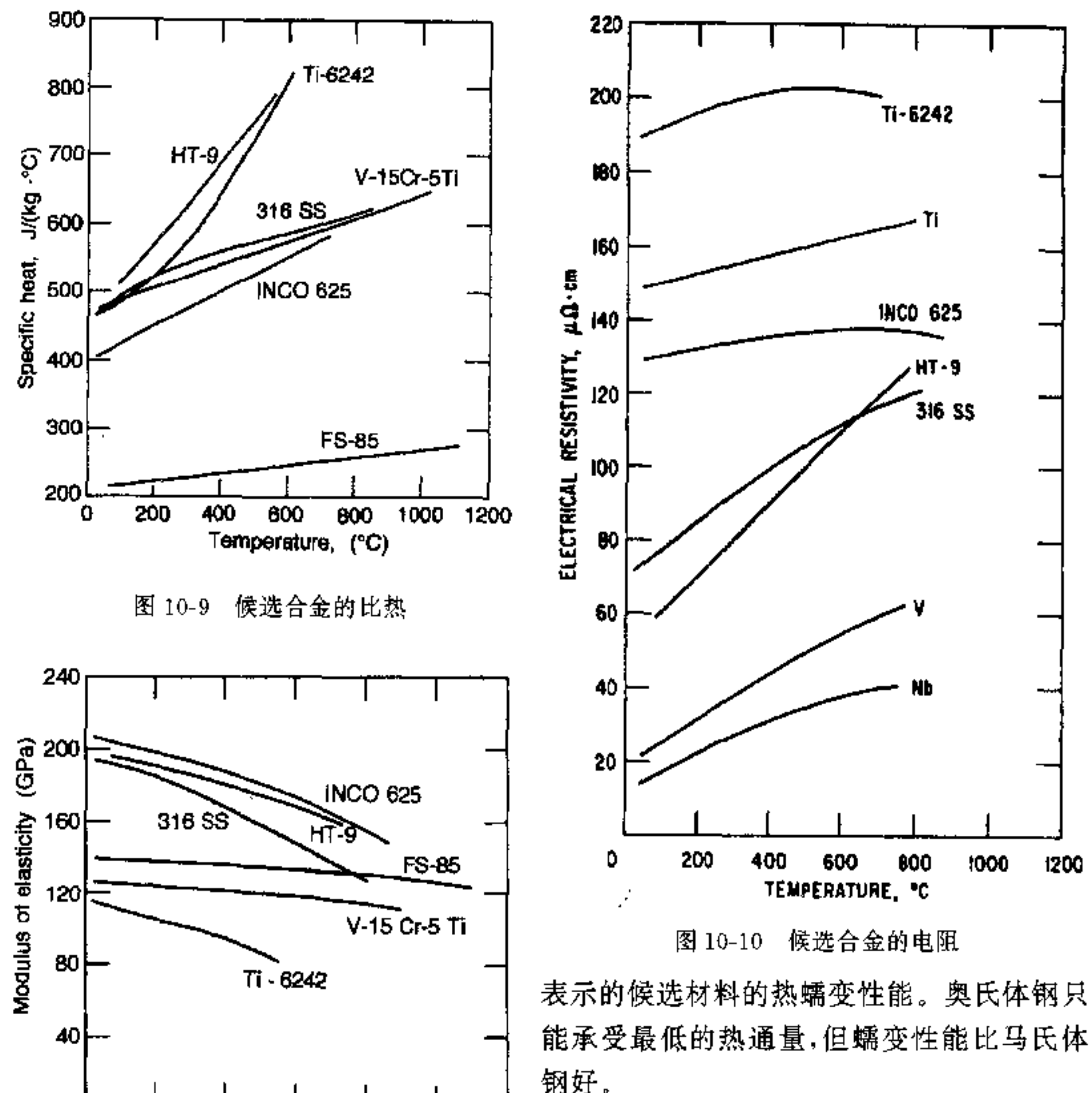


图 10-9 候选合金的比热

图 10-10 候选合金的电阻

图 10-11 候选合金的弹性模量

表示的候选材料的热蠕变性能。奥氏体钢只能承受最低的热通量,但蠕变性能比马氏体钢好。

化学相容性

• p. 259 •

在结构材料选择中,其与候选冷却剂,氚增殖剂和氢(DT)等离子体的相容性非常重要。奥氏体钢和氦冷却剂的相容性不是设计制约因素。奥氏体钢在水中的腐蚀质量迁移也不构成寿命问题,但放射性质量转移造成维修困难。然而奥氏体钢在聚变条件下的水应力腐蚀需要认真考虑。由于放射分解水中的自由氧含量不可能控制在理想的低水平。钢的辐照硬化和循环运行可以加重这一问题。

• p. 260 •

图 10-14 显示了奥氏体钢对作为试验温度函数的应力腐蚀的敏感性(Ruther 和 Kassner,1993)。在温度超过 150℃时对裂缝的敏感性增加。图 10-15 表示了 Kohyama 所发现的适中的中子注量辐照仍然影响奥氏体钢的应力腐蚀裂缝(Kohgama 等,1992)。冷加工钢比固溶退火钢更容易受应力腐蚀的影响。

在不同条件下研究了奥氏体钢在锂和 Pb-Li 合金中的抗腐蚀能力。腐蚀过程由镍从合金中的溶解来决定。因具有高镍含量的 PCA 合金的腐蚀速度高于 316 钢。Pb-Li 合金

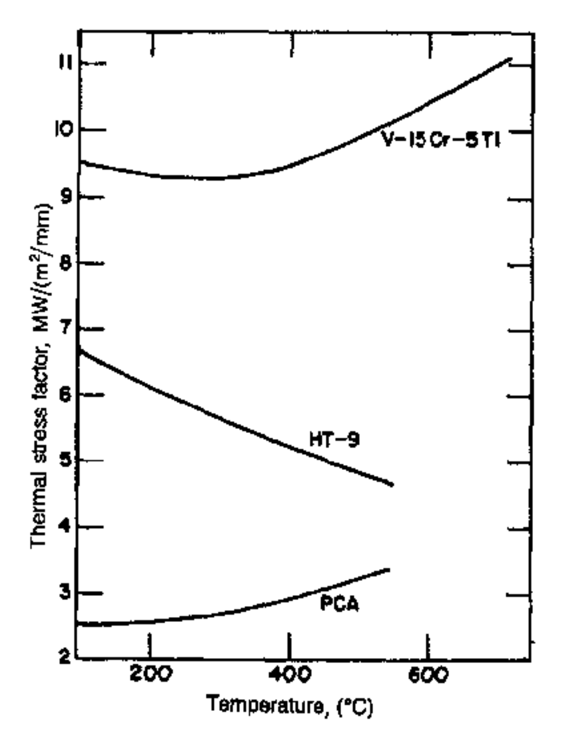
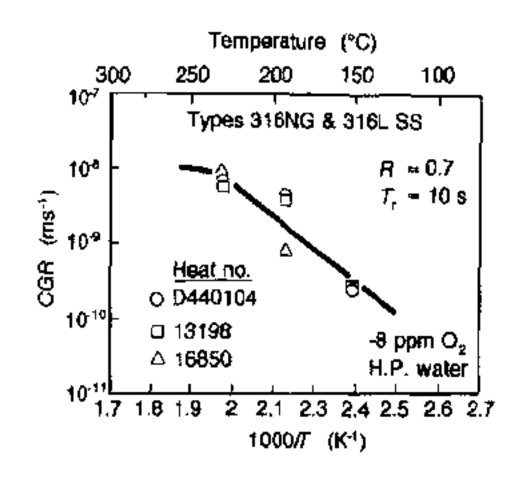


图 10-12　选定结构合金的理论热应力因子

图 10-13　选定结构合金的 Larson-Miller 图



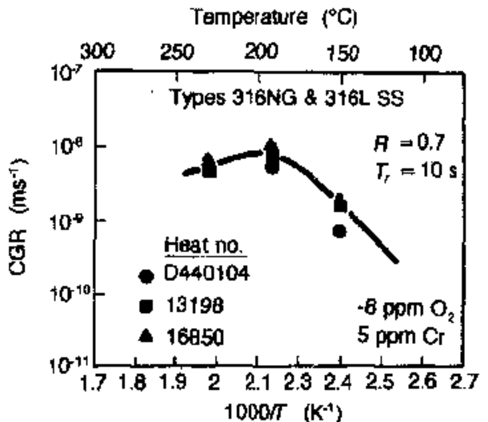


图 10-14　316 不锈钢在氧化水中裂缝增长率随温度的变化

比锂腐蚀性更大。图 10-16 和 10-17 表示了有关腐蚀数据(Chopra 和 Smith,1986)。液态金属系统的轻微腐蚀极限为～20μm/g。根据这一腐蚀速率和适中的速度,奥氏体钢在锂和 Pb-Li 合金中的容许界面温度分别为～450℃和 400℃。在碱金属系统中没有遇到应力腐蚀问题。Chopra 的有限的数据表明奥氏体钢的疲劳性能在较纯的锂环境中试验不受影响(Chopra 和 Smith,1984)。

• p. 261 •

在允许的工作温度内,奥氏体钢和陶瓷增殖材料的相容性不成问题。然而在 600℃时和铍有强烈的反应(Flament 等,1992)。

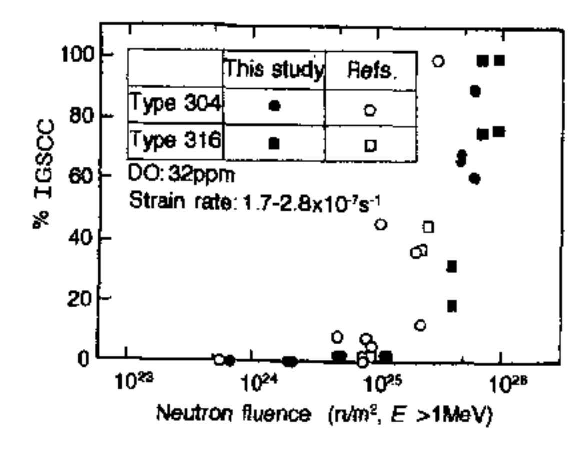


图 10-15 304 和 316 不锈钢的 IGSCC 随注量的变化

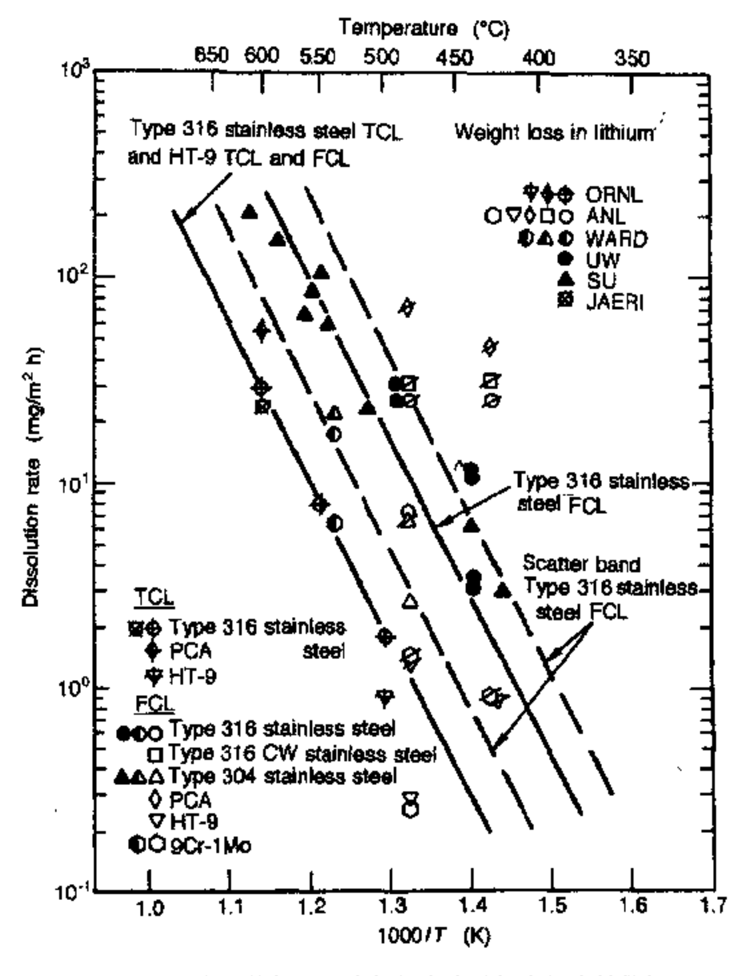


图 10-16 奥氏体钢和铁素体钢在流动锂中的腐蚀数据

辐照效应

中子辐照对奥氏体钢的辐照效应是该结构材料应用的一大限制。特别是中子谱和模拟聚变氦产生时效应的差别。表 10-5 列出了裂变和聚变堆中几种材料的 He/dpa 比率的比较。冷加工 PCA 合金在裂变堆和早期聚变计划中的广泛应用表明 PCA 比传统的 316

钢在抗辐照损伤方面有明显的改进。然而图 10-18 显示了当模拟聚变堆在大约 15He/dpa 的比率时，奥氏体钢在受到特定中子谱较低损伤时就有较大的肿胀(Stoller 等，1988)。同时 PCA 和 316 钢的差别较小，冷加工等的改进也很小。

· p. 262 ·

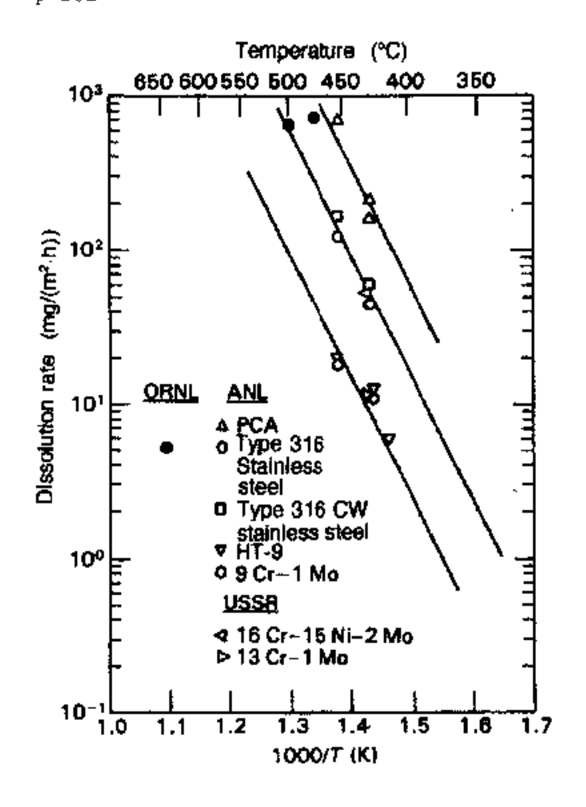


图 10-17 奥氏体钢和铁素体钢在流动 Pb-17Li 含量中的腐蚀数据

图 10-18 固溶退火钢 PCA 在混合谱和快中子堆中的肿胀随温度的变化

辐照脆化是结构合金最关键的可行性问题。大多数合金在相当于几个 dpa 的中子注量辐照后屈服强度增加很大而塑性减小很多。塑性减小通常对应变速率敏感。低应变速率(~$10^{-4}s^{-1}$)拉伸试验对应于正常负荷，而高应变速率如 Sharpy 冲击实验对应于等离子体破裂时的负荷。图 10-19 显示了在橡树岭研究堆上开展的特定谱实验(模拟聚变堆 He/dpa 速率)数据(Kohyama 等，1992)。

在温度为 100—400℃时，固溶退火和冷加工奥氏体钢在辐照到 7dpa 时，屈服强度就增加到~800MPa 固溶退火材料在 200—400℃时均匀伸长由 30%急剧降到 0.3%，在 $T<400$℃时冷加工材料的均匀伸长降到小于 1%。然而在 300－400℃时总伸长仍然为 2%－3%。

Odette 和 Lucas(1992)总结了奥氏体钢断裂韧性的辐照效应如图 10-20 所示。温度范围在 370－430℃。少数试验在高应变速率下完成。没有很好地表明高应变速率在关键性温度范围 200—350℃时的辐照效应。数据表明断裂韧性在几个 dpa 后明显减少。在 400℃时低应变速率试验表明 10－30dpa 时结果达到饱和。有限的焊接辐照效应表明断裂韧性低于基体。高氦浓度效应尚不清楚。

辐照疲劳特性的测量非常困难。辐照后的疲劳数据表明辐照影响适中(Grossbeck 和

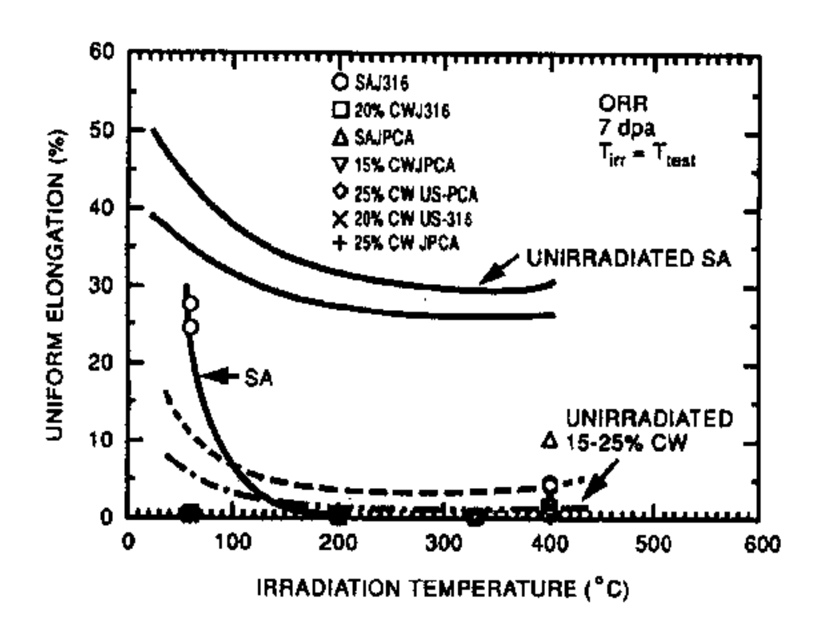


图 10-19 奥氏体钢在 ORR 堆辐照后的均匀伸长与辐照温度的关系

Liu,1982)。Grossbeck(1990)研究了奥氏体钢的辐照蠕变性能。图 10-21 显示了在特定谱条件下 60℃的辐照蠕变速率高于在较高温度下的蠕变速率。

·p. 263·

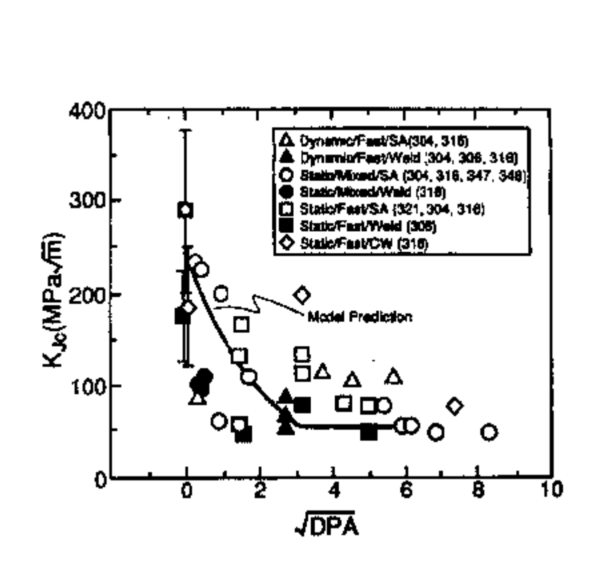


图 10-20 奥氏体钢在辐照下的断裂韧性变化

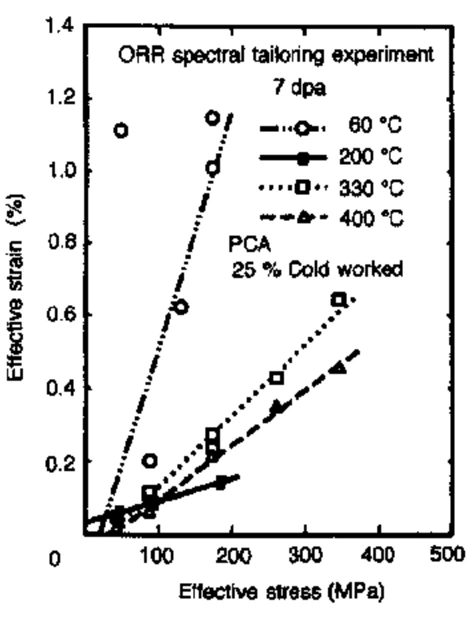


图 10-21 冷加工奥氏体钢在 ORR 堆中的辐照蠕变

·p. 264·

10.2.1.2 铁素体/马氏体钢

裂变快堆中用作燃料包壳的含有 8%－12%Cr 的马氏体钢是聚变堆第一壁/包层候选材料。这些合金以 HT-9(Cr12%Mo1%合金)和欧洲合金 MANET(Cr12%Mo0.5%合

金)为基础。现有改性包括 8%－9%Cr-1%－2%Mo 和活性减少型 8%－9%Cr-2%W 的合金,其中除去了钼和少量铌和镍。目前倾向于 8%－9%Cr 合金。

这类合金的主要特点是比奥氏体钢有更好的抗肿胀,更好的热应力因子和液态金属腐蚀行为,还有大量的基本性能和辐照性能数据库。主要的设计问题是困难的焊接特性,包括焊后热处理,辐照脆化,工作温度有限制和铁磁性质。

制造

为了改进这类合金的性能,它们在正常或退火条件下使用。性能对热机械处理十分敏感如典型的工艺是 950—988℃退火 2 小时,然后 1070℃退火半小时,最后 750—780℃退火 2 小时。温度变化 20—40℃时性能变化很大,退火时间变化时性能变化也很大。为了获得好的焊接,通常需要焊接前后 725℃及时的热处理。焊接前后热处理的小变化对其性能有较大的影响。

基本性能

表 10-5 和图 10-7 至 10-11 表示这类合金和其他合金的基本性能比较。对奥氏体钢热应力因子和热蠕变性能是重要的性能比较指标。图 10-12 和 10-13 表示了奥氏体钢和钒合金的热应力因子和热蠕变性能的比较。较低的蠕变强度是这类合金工作温度的主要限制。

化学相容性

铁素体/马氏体和候选冷却剂及氚增殖剂之间的化学相容性与奥氏体钢相类似或更好。和氦冷却剂的相容性不是设计限制。水腐蚀可以接受,应力腐蚀不像奥氏体那样需要考虑。如图 10-16 和图 10-17 所示马氏体钢的在锂和 Pb-Li 合金中的抗腐蚀性比奥氏体钢更好。允许界面温度比奥氏体钢高出 50℃。在锂中的腐蚀速率受氮含量的影响。HT-9 在锂环境下的疲劳性能也已作了研究(Chopra 和 Smith,1981)。观察到了锂中高氮含量对疲劳性能的影响。马氏体钢和陶瓷氚增殖剂之间的相容性在允许的工作温度下不成问题。

辐照效应

马氏体钢的中子辐照效应是第一壁/包层结构的主要问题。其关键问题有辐照脆化和氦嬗变问题。由于高通量,没有现成的 14MeV 中子源,聚变氦影响只能通过各种模拟实验。

马氏体钢在 400－650℃聚变中子辐照到 70dpa 时有较强的抗辐照肿胀(Gelles 和 Thomas,1984)。然而在高通量同位素堆(HFIR)中辐照有很强的空洞,尤其是含有镍时(Maziasz 和 Klueh,1989)。中子和镍的反应使得产氦速率接近聚变堆情况。这些数据的解释尚有争论(Klueh,1992),含镍合金的空洞和肿胀是由于较高的产氦速率。即使有氦影响,马氏体钢的肿胀仍低于奥氏体钢。

• p. 265 •

中子辐照对于马氏体钢的力学性能有很大的影响。图 10-22 显示了低注量(～7dpa,25℃)时这类钢有很大的屈服强度增加。同时观察到了额外的氦影响。尽管在低氦浓度时硬化在低注量(～10dpa)时饱和,但在 HFIR 中高氦浓度时没有发现饱和(Klueh 等,1986)。在低应变速率时辐照对拉伸塑性的影响与屈服强度相关。

辐照后高应变速率的 Charpy 冲击实验所表明的塑脆转变温度(DBTT)的变化是马

氏体钢的关键问题之一。合金成分、辐照注量、温度和模拟氦影响导效应都已得到研究(Kluech，1992)。图10-23表示了MANET合金的DBTT随辐照温度的变化。现有数据(Klueh和Alexander，1992)表明12Cr和9Cr合金的变化相似，但9Cr纲变化较小。合金在HFIR辐照后的DBTT变化比在快堆中大。含镍的合金产生更高的氦浓度表现出更大的DBTT位移。图10-24和10-25列出了这些效应的现有数据。氦影响决定位移。低活化成分(9Cr-2WVTa)的有限数据表明在低注量时DBTT位移较少，尚不能确定这是由于成分改变或低镍低产氦合金中的高杂质。模拟产氦对DBTT位移的影响是关键性问题。

辐照对疲劳的影响尚没有得到仔细研究。即使在模拟氦加入情况下，MANET合金在辐照后疲劳实验中只有轻微的影响(Klueh，1992)。

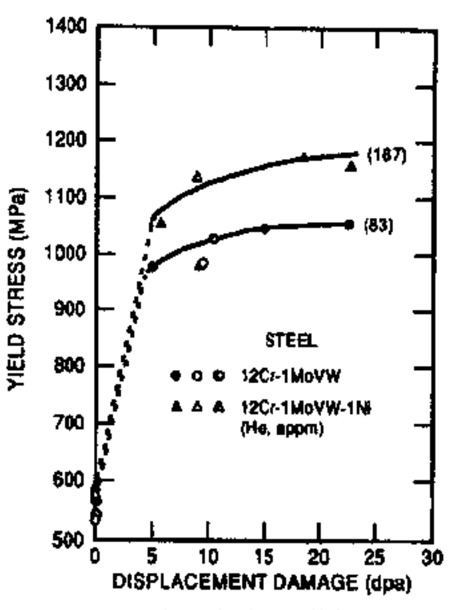


图10-22 氦浓度对马氏体钢屈服强度辐照效应的影响

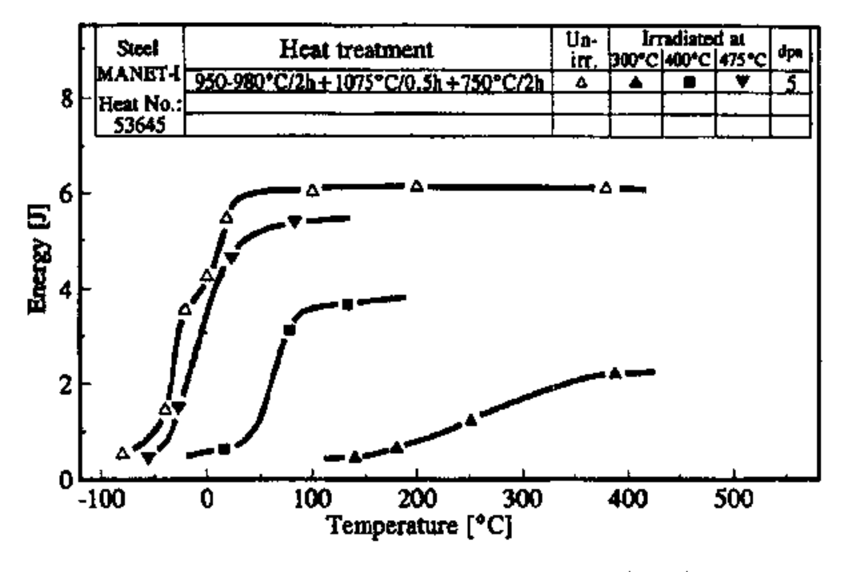


图10-23 辐照效应对MANET钢冲击性能的影响

10.2.1.3 钒基合金

钒合金是有吸引力的第一壁/包层方案，因为具有高温潜力，长辐照寿期，高热通量和低活化性能。早期裂变场殖堆研究表明钒合金中加入百分之几的钛可以抵制肿胀C. D. L. Smith等，(1985)。主要集中在含有3%－7%Cr和3%－5%Ti的固溶强化合金。主要候选材料有V-5Cr-5Ti(Loomis和DL Smith，1992)。目前该合金采用了典型的固溶退火处理(～1125℃，1h)，当然还可能有另外更好的处理方法。该合金的重要设计问题在于难熔金属还缺乏经验，需要惰性气体焊接，在高温下与非金属元素(O，N，H，C)作用，和其它合金类似的辐照脆化。与抗肿胀有关的物理和力学性能优点说明可以实现潜在的长寿命

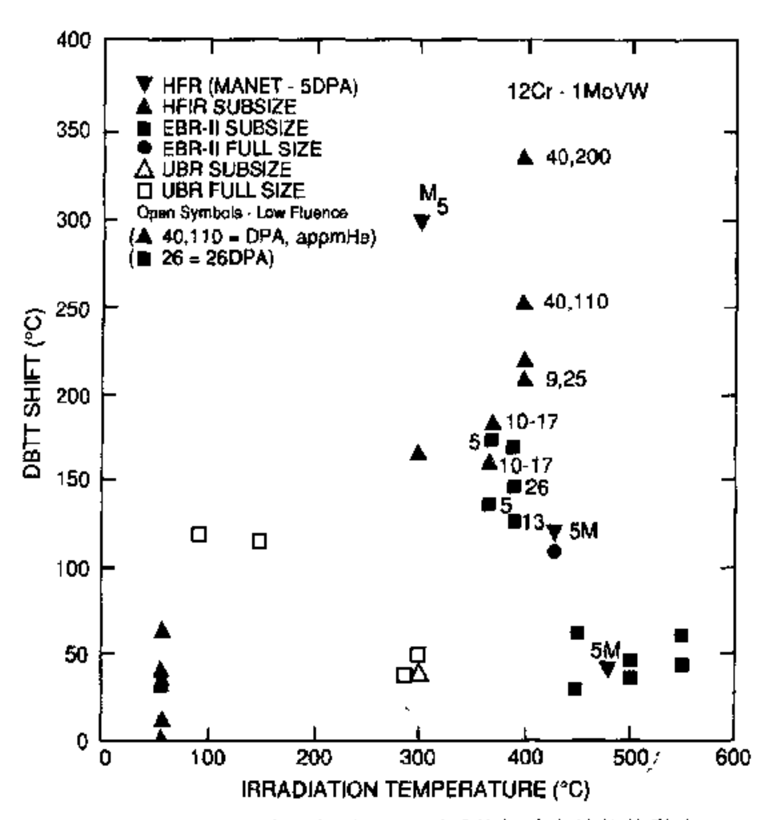


图 10-24 辐照温度和氦对 12Cr 马氏体钢冲击性能的影响

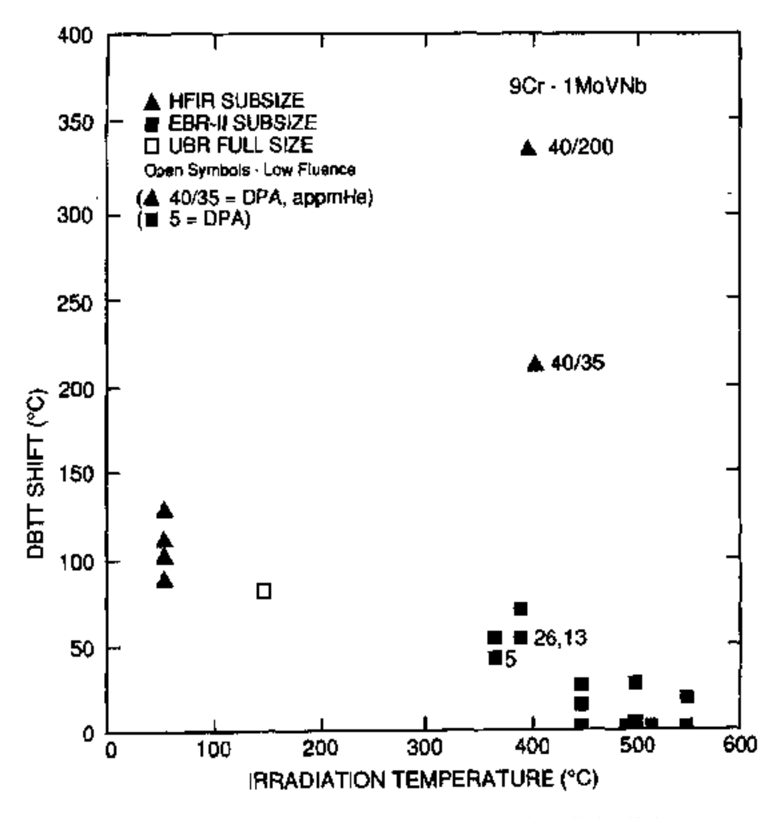


图 10-25 辐照温度和氦对 NCR 钢冲击性能的影响

高性能。

· p. 267 ·

该材料资源充分纯度高(Gupta 和 Krishnamurthg,1992)。具有各种成分下的 2 次加工工艺如板、长管、线材等。由于较高的塑性,该合金的各种成分容易实现。由于钒在高温下容易与氧反应,工艺过程中应避免环境污染。尽管该合金的焊接数据有限,该合金几乎可用各种融合工艺焊接(DL Smith 等,1985)。由于该合金为简单固溶体,它们对偏析不敏感。所有焊接可在惰性气体中完成。对于薄截面焊接后不需要热处理,对于厚截面需要进一步的工作去决定焊接参数。

基本性质

表 10-5 和图 10-7 到 10-11 表示了该合金和其它钢的物理力学性能比较。图 10-12 和图 10-13 显示钒合金的热应力因子和蠕变性能优于其它钢。V-5Cr-5Ti 合金的值比 V-15Cr-5Ti合金的值稍低。如果理想这类合金的强度可以通过少量成分的调整或热机械处理得到改进。关于疲劳性能只有少量数据。图 10-26 的结果表明 V-15Cr-5Ti 的疲劳性能优于奥氏体钢(Liu,1981)。

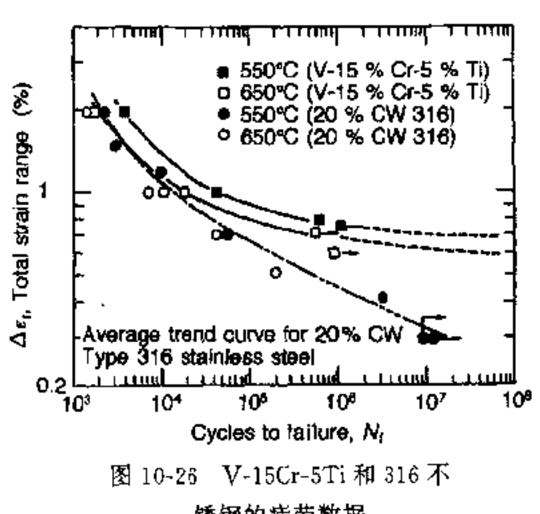


图 10-26 V-15Cr-5Ti 和 316 不锈钢的疲劳数据

化学相容性

· p. 268 ·

钒合金的化学相容性由非金属元素(如氧)的相互作用所决定。这类合金与氦相容。但氦必须纯化,并用有效的纯化方法保持纯度。有限的数据表明在 300℃压水中钒合金抗腐性。V-15Cr-5Ti 合金抗腐蚀和应力腐蚀开裂(Diercks 和 Smith,1986)。没有铬的合金抗腐蚀较差。抗腐蚀所需的铬含量尚不明确。

钒对于纯锂可能还有 Pb-Li 合金都有高抗腐蚀性(DL Smith 等,1985)。在高温(高于 450—500℃)必须纯化残态金属防止非金属元素相互作用。钒合金在锂中的预期腐蚀比钢低得多。在低温下这些反应速率可态控制以便在表面形成一个稳定的反应产物层(如氧化物),而合金的腐蚀行为可以接受。尚需要进一步的工作以明确可接受的条件。

辐照效应

· p. 268 ·

作为结构材料钒基合金的中子辐照效应是个关键的问题。这些效应中最主要的是辐照脆化和氦效应。对这些性质的乐观看法主要是因为其有利的基本力学性质和成分及热机械处理改进。

钒合金中含有百分之几的钛时中子辐照到～100dpa 时或离子辐照到＞200dpa 时钒合金有较强的抗肿胀性(Loomis 和 Smith,1992)。图 10-27 显示了在中子注量接近 100dpa 时肿胀随钛含量的变化。合金中预注入氦(74—100ppm 用氚衰变)肿胀行为与无氦时相似。合金中有大于 3%Ti 时肿胀行为得到改进。

· p. 269 ·

在大多数试验合金中辐照增加屈服强度和降低塑性(Loomis 和 Smith, 1992)。在20dpa 时效应达到饱和。图 10-28 表示了各种 V-Cr-Ti 三元合金在 420℃辐照到 84dpa 时的均匀伸长。除一种合金外所有的伸长在 5%—15%的范围内。这些合金的均匀伸长通常是总伸长的 75%。对于 V-3Ti-1Si,V-20Ti 和 V-5Ti在各种条件下氦预注入对拉伸性能的影响也已报道(Van Witzenburg 和 Deuries, 1990)。只观察到了氦的适度影响。

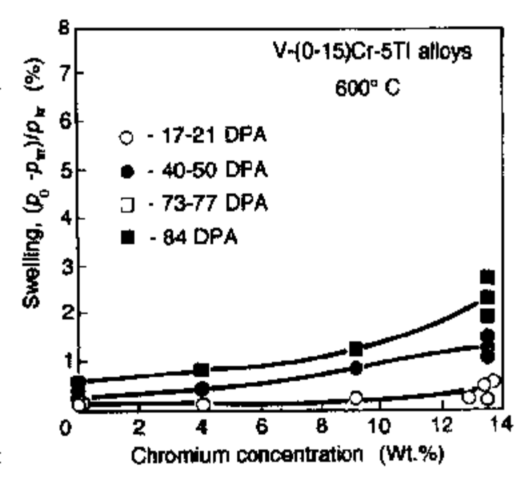


图 10-27 在 600℃辐照后 Cr 添加剂对 V-(0-15)Cr-5Ti 合金肿胀的影响

对于马氏体钢,辐照和氦对高应变断裂韧性的影响是主要的问题。V15Cr5Ti 和 V10Cr5Ti 合金在 420℃辐照到 44dpa 时

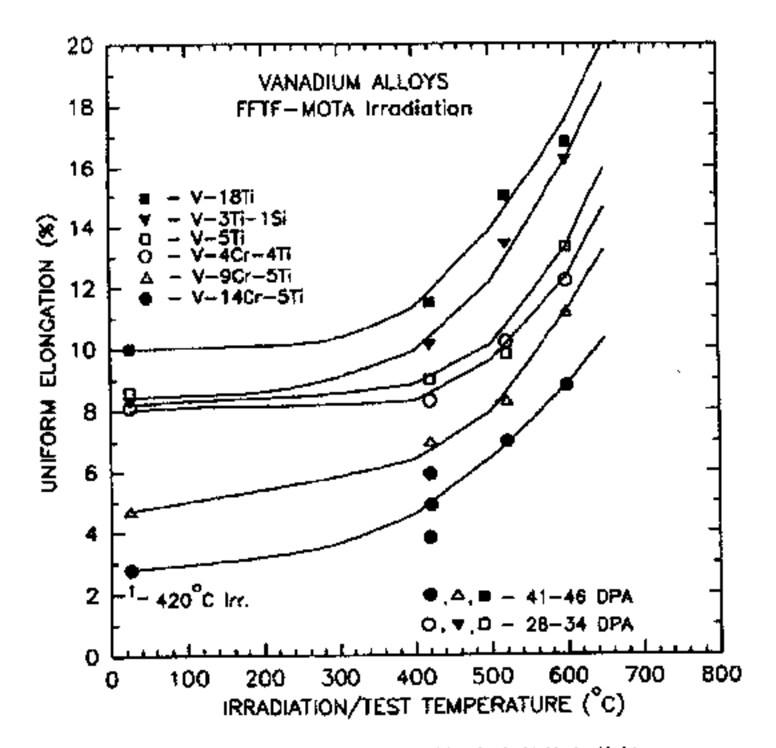


图 10-28 辐照 30—40dpa 后钒合金的均匀伸长

DBTT 有较大的变化(~220℃)(Loomis 和 Smith,1992)。如图 10-29 所示。Loomis 观察到 V-Cr-Ti 合金的 DBTT 随成分而变。这些数据表明在 3%—10%Cr+Ti 时 DBTT 最小为 -200℃以下。如 V-5Cr-5Ti 的未辐照 DBTT 小于-200℃。由于能得到辐照数据的合金趋热与未辐照的合金相似,可以预测含有 3%-10%的 Cr+Ti 时 DBTT 将低于室温。评估这一可能性和产氦效应的实验正在取得进展。

• p. 270 •

合金的辐照疲劳数据尚有限。疲劳数据只限于辐照后试验。Van Witzenburg 证明 V-3Ti-1Si和 V-5Ti 合金即使在模拟氦水平超过聚变堆情况时以及辐照到 7dpa 时,对辐照

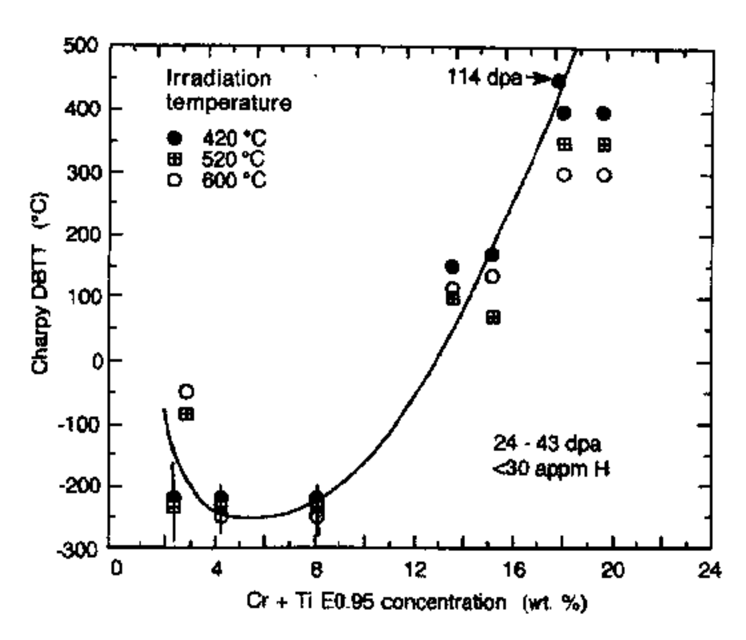


图 10-29　钒钢在 400—600℃辐照到 24—43dpa 时的塑脆转变温度

后裂纹生长的影响也很小。关于疲劳性能的辐照效应还需要进一步评估。

10.2.2　偏滤器结构材料

偏滤器结构材料必须承受高热负荷，与冷却剂，氢等离子体相容，容易制造，抗辐照损伤。另外这类材料还必须在不同的负载条件下保持机械完整性，与面对等离子体候选材料有可靠的结合，抗各种辐照损伤如脆化和肿胀。已选择的偏滤器结构材料有如下性能：

高热导

低热膨胀系数

与面对等离子体材料膨胀匹配

高屈服强度

高塑性/断裂韧性

制造/结合性能

抗氢脆

抗候选冷却剂腐蚀

辐照效应特别是脆代性能

只有几种材料能满足这样要求。大多数设计研究中的候选材料包括钼，铌和铜合金（Kuroda 等，1991；Rgbin 和 Smith，1992），铜合金中有 GLIDCOP 和 MAGT 型弥散强化合金及 Cu-Mo 合金，沉淀强化青铜。钼合金包括稀释 TZM 型和 Mo-Re 合金。铌合金包括 Nb-V-Zr 和 Nb-Zr 合金。

每一类合金的具体类型如下：

铜合金：

固溶强化

Cu-2Be-0.4Ni

沉淀强化

Cu-0.5Cr-0.1Zr

Cu-0.5Cr-0.2Zr-0.06Mg

Cu-5Mo-0.1Y

弥散强化

GLIDCOP Al-15(Cu-0.15A_2O_3)

MAGT 0.05(Cu-0.1Al-0.1Al_2O_3)

MAGT0.2

(Cu-0.3Al-0.1Hf-0.08Ti-0.3Al_2O_3)

钼合金

低合金

TZM(Mo-0.5Ti-0.08Zr)

TZC(Mo-1.25Ti-0.3Zr-0.1C)

Mo-Re 合金

(1,5,9,13,20,和 47%Re)

铌合金

低合金

Nb-1Zr

Cb-753(Nb-5V-1.25Zr)

铜合金的主要优点是高热导,高热导可以降低壁的温度梯度和等离子侧表面温度。铜合金的主要问题是高热膨胀系数和低熔点。

钼合金的主要优点是熔点高,它对因冷却剂断流或护瓦失效时引起的过热提供了充足的量,还有相对低的热膨胀系数。其较好的热膨胀与碳或钨装甲材料相匹配,具有相对低的界面应力等优点。钼合金的主要问题是辐照脆化,低塑性和制造及焊接困难。

铌合金和钼合金的优点类似,但更容易焊接并对辐照脆化不敏感。主要问题是与氢相互作用导致氢脆和过度的氚贮存和渗透。

热负荷因子 M 是材料的基本性能的标志,是各种合金的热负载能力相互比较的基础。表 10-6 给出了选定合金的基本性能所计算出的热应力因子。还需要考虑辐照和化学环境所产生的影响。对于周期运行的堆来说疲劳也是重要因素。表 10-7 给出了对选定候选材料当疲劳寿命为10^4周时的热通量极限计算值(D. LSmith等,1990)。对于选定的

表 10-6　DS 铜在 400℃时的基本性能和耐高温材料在 500℃时的基本性能

性能	DS-Cu	Mo-41 Re	Mo-5Re	TZM	ZS	Nb-1Zr
热膨胀($10^{-6}K^{-1}$)	18	6.1	5.7	5.6	5.6	7.8
杨氏模量 (10^{-5}MPa)	1.0	2.9	2.6	2.6	2.6	0.63
热导率 [W/(cm·K)]	3.0	0.50	1.10	1.15	1.15	0.55
屈服强度 (MPa)	220	800	450	620	400	200
$M=\frac{2\sigma_y k(1-v)}{\alpha E}$(W/m)	513	316	468	685	442	313

表 10-7 理想状态下候选偏滤器材料表面热通量极限比较

材料	热通量范围
Nb-1Zr	17—18MW/m^2
弥散强化的铜合金	~14MW/m^2
V-15Cr-5Ti	~7MW/m^2
TZM	~20MW/m^2
Ta-10W	~23MW/m^2

铜、钼和铌合金来说，热负荷计算值相等。铜有高的热导但也有高的热膨胀系数。钼有最低的热膨胀系数。铌比钼有较低的热导和较高的热膨胀系数，但有较低的弹性模量和很好的疲劳性能易补偿热导和膨胀差别。

10.2.2.1 铜合金

铜合金的设计工作温度为 50—300℃，相应的 T/T_m=0.2—0.4。因为中子辐照对金属强度和塑性影响最显著的 T/T_m 通常为 0.3—0.4(Kirk 等，1986，Fukumoro 等 1991)，在高于界面温度以上的中子辐照是主要的考虑。

图 10-30 和图 10-31 显示了铜合金在 100℃和 400℃时低积子中子通量辐照对屈服强度和塑性的影响(Gorynin 等，1992)。400℃的辐照显著地增强 CuBe 和 CuCrZrMg 合金的屈服强度。MAGT0.2弥散强化合金在两种温度下的辐照都只有中度的影响。中子

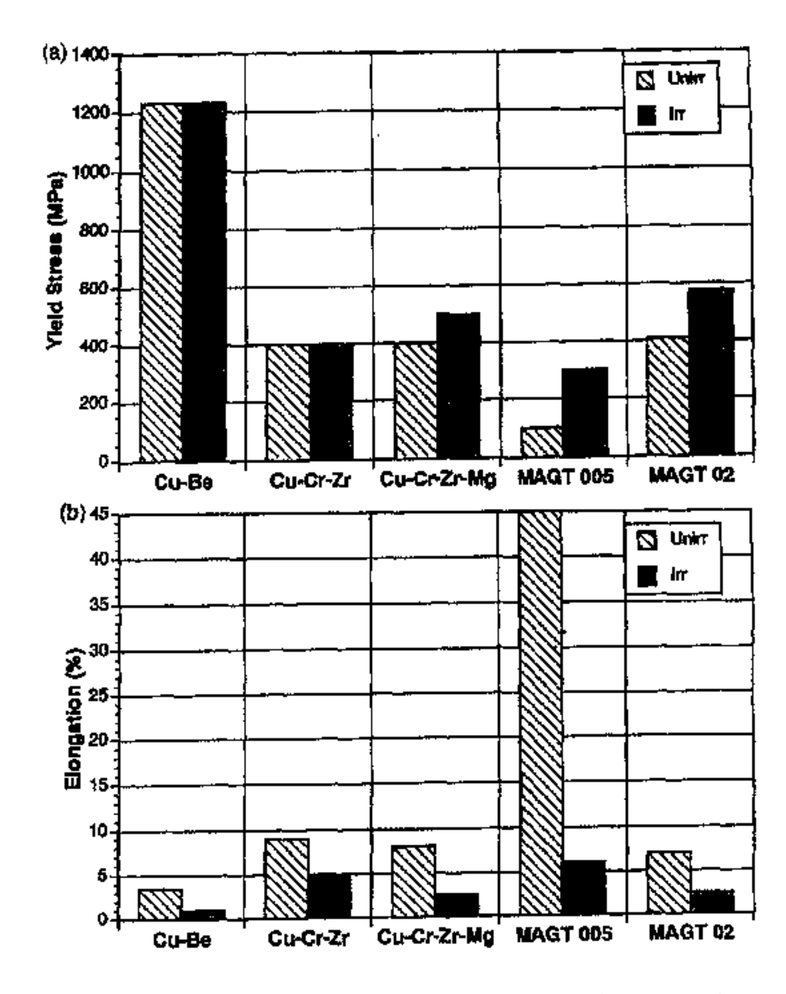


图 10-30 (a)拉伸屈服强度(b)铜合金辐照前和辐照后(10^{21}cm^{-2}在 SM-2)在 100℃时的伸长

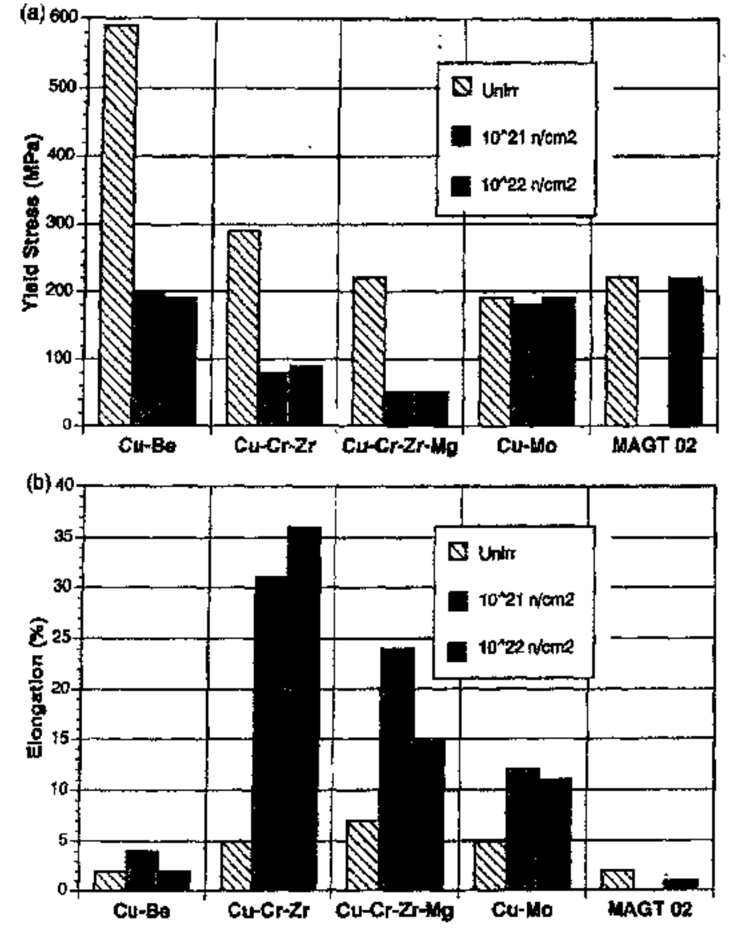


图 10-31 (a)拉伸屈服强度和(b)铜合金辐照前后在 400℃时的伸长

(Edwards 等,1992)和离子(Barabash 等,1992)辐照实验结果表明弥散强化的铜合金比纯铜有较低的肿胀行为。MAGT,GLIDCOP 和 CuBe 合金是这类合金在偏滤器应用中最好的合金。在 300—400℃时的辐照软化是一重要问题。

铜合金在高速水的腐蚀/侵蚀是一个问题。在 12m/s 的低压水中观察到了 GLIDCOP Al—15(40μm, 600h)中度的腐蚀(Dobson 和 Whirley,1987)。在 33m/s 高热通量条件下的水(40～60MW/m^2)中,观察到了 OFHC 铜中严重的腐蚀(1mm,140h)(Blewer 和 Whitley,1983)。

10.2.2.2 钼合金

• p. 273 •

由于钼和钨和碳之间较好的热膨胀匹配,界面应力比铜合金小得多。当热通量为 10MW/m^2,钼合金的最高温限于 500℃,这对应于 T/T_m=0.1—0.3。在这一低温的主要问题是低塑性和断裂韧性。由于 Mo-Re 合金对脆化不太敏感(Kuroda 等 1991;Kalinin, 1991),它们是主要候选材料。图 10-32 显示了在 Mo-Re 合金中较高的 Re 浓度时 DBTT 减少,屈服强度变化不大。图 10-33 给出了 MoRe 合金中热导、热膨胀系数和热容作为 Re 浓度的函数(Fabritsiev 等,1992)。热导随 Re 的增加迅速减少,而热膨胀则稍微增加。为了

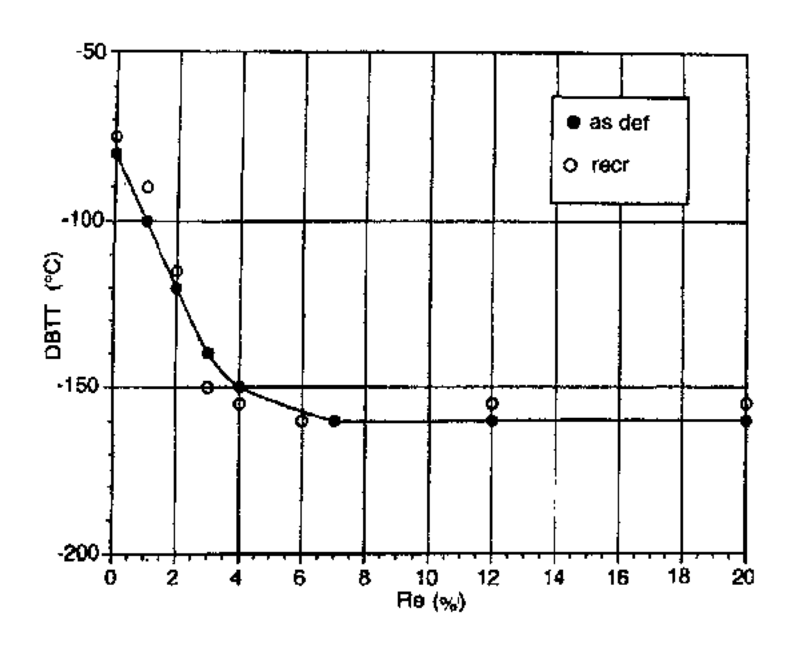


图 10-32 Mo-Re 合金中塑脆转变温度作为 Re 浓度的函数

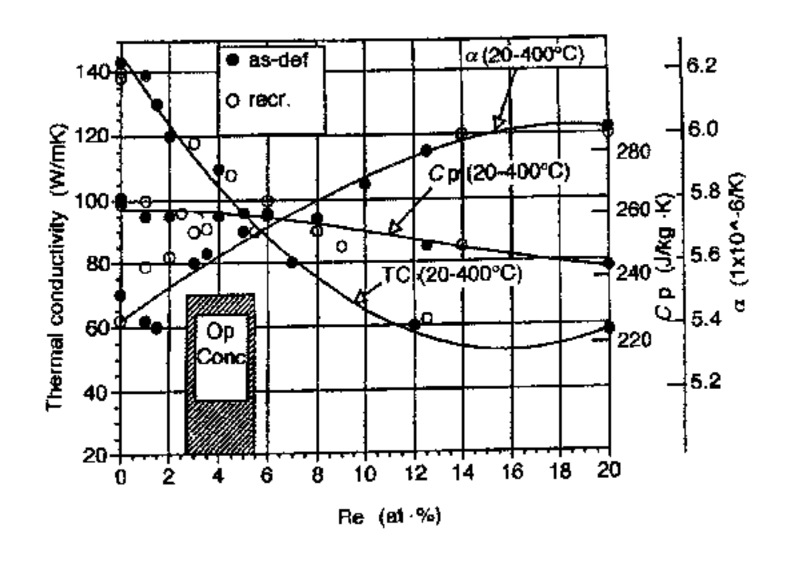


图 10-33 Mo-Re 合金的物理性质作为 Re 浓度的函数

减小这些变化并降低 DBTT，3％－5％的 Re 浓度为最佳。

图 10-34 和 10-35 显示了钼合金在 SM-2 和 WWR 堆中 100℃辐照到低注量[(1－5)$\times10^{21}$cm^{-2}]时屈服强度和塑性随温度的变化(Gorgnin 等，1992；Rybin 和 Smith，1992)。所有被试合金都观察到了明显的辐照脆化和硬化。当试验温度低于 500℃时，Mo 和 MoZrC 有明显的塑性损失。Mo-5Re 合金在辐照到 10^{21}cm^{-2}时在 500℃保持有塑性，但在 300℃严重脆化。钼合金在辐照到 10^{21}cm^{-2}时 DBTT 增加 500℃，这相当于在 ITER 中第一壁运行 2－3 周时的剂量。因此辐照脆化是钼合金的可行性问题。

• p. 276 •

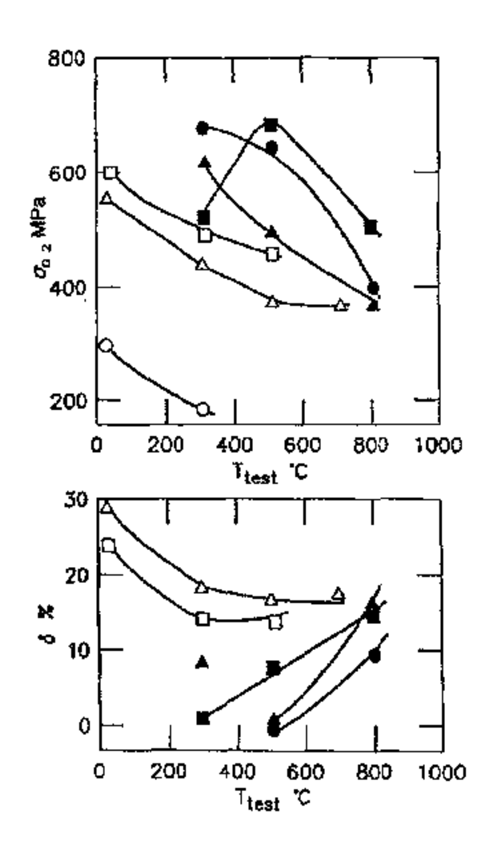


图 10-34　Mo 和 Mo-5Re 合金在 SM-2 堆中 100℃辐照到 $10^{21}cm^{-2}$时屈服强度和拉伸塑性作为试验温度的函数。空符号表示辐照前；满符号表示辐照后；△Mo，def；○，Mo recr；□，Mo 5Re def

图 10-35　Mo 和 MoZrC 在 WWR 堆中 90℃辐照到 $5\times10^{21}cm^{-2}$时屈服强度和拉伸塑性作为试验温度的函数。空符号表示辐照前；满符合表示辐照后；▽，MoZrC def；○，MoZrC recr；◇，MoReC ann

10.2.2.3　铌合金

目前低铌合金被推荐为偏滤器结构材料(Kuroda 等，1991)。尽管数据有限，选定的铌合金不像钼合金那样对辐照硬化敏感(Rybin 和 Smith，1992)。例如 Nb-1Zr 合金在 25 和 400℃辐照注量达 $4\times10^{22}cm^{-2}$时总伸长为～10%。尽管对于 Nb-1Zr 已有大量数据，Nb-5V-1.25Zr 合金(与 Cb753 类似)表现出优越的基本性能。Cb753 合金在 600℃的极限强度和屈服强度分别为 640 和 370MPa，而 Nb-1Zr 的强度分别为 210 和 140MPa(Pionke 和 Davis，1979)。Nb 合金的主要问题是与等离子中氢的相互作用及水腐蚀。图 10-36 表示了 Nb-2.5V 合金在 300℃水中稳定氧化膜的形成，腐蚀速率和

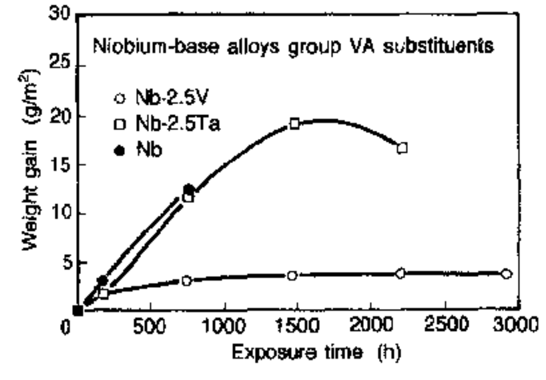


图 10-36　Nb、Nb-2.5Ta 和 Nb-2.5V 合金在 300℃水中的腐蚀随时间而变。Nb-2.5V 的腐蚀速率在 3000h 后与锆合金相同

锆合金相同(Hull 等,1992)。表 10-8 表明吸氢和脆化强烈地依赖于成分。Peterson 等(1992)给出了铌合金的其它数据。根据这些数据,与 Nb-1Zr 合金的性能及热通量极限计算值相比,Nb-5V-1.25Zr 合金和类似合金是偏滤器结构的良好候选材料。还需要关于与氢相互作用,水腐蚀和辐照脆化的数据。

表 10-8 铌合金在 300℃水中 30 天后的氢浓度和脆化指数

合金	氢浓度 (appm)	捕获 H 的百分数	脆性指数[b]
Pure Nb	730[a]	16	5
Nb-2.5Zr	85	7	1
Nb-2.5V	269	35	5
Nb-2.5Hf	120	8	2
Nb-2.5Ta-2.5Ti	64	5	2
Nb-2.5Mo	207	16	5

a Solubility limit at 25℃ = 366 appm; b brittleness index: 5 — fracture on bending, 1 — neither fracture nor surface cracking of corrosion layer.

10.2.2.4 偏滤器结构问题概述

除热通量限制外,有关偏滤器结构的关键性因素总结如下:

制造和连接

• p. 277 •

选定的钼和铌合金的主要优点在于焊接/连接。铌可在惰性气体中焊接。钼很难焊接。弥散强化的钼合金在焊接后对力学性能有影响。

抗辐照损伤

钼合金对低温辐照脆化敏感。Mo-Re 合金对脆化不太敏感,然而最近的结果认为在低温辐照下 Mo-Re 合金仍会脆化。下面将会讨论,Re 产生其它安全问题。如果需要较大量的 Re,合金的热导率将下降,成本将上升。在高剂量下的脆化方面铌和铜有优越性。

安全问题

在 LOCA 状态下高熔点耐高温合金比铜更优越。由于 Re 涉及到与挥发性激活物有关的安全问题,铌比 Mo-Re 合金更安全。铌和铜合金比钼的优越之处还在于前者的放射性余热低,时间短。

与面对等离子体材料的热膨胀匹配

钼和铌有较低的热膨胀系数,和碳和钨面对等离子体材料有更好的匹配和较小的界面应力。铌合金较小的弹性模量可以减小界面应力。铜合金与铍的热膨胀都很高,但却很匹配。

低激活/放射性余热

这三种材料都产生长寿命放射性产物,具有相同的废物处理考虑。因此,这一标准不能区别其性能。辐照后铌和铜合金比钼有更低的短期放射性余热。

水腐蚀

这三种材料都在设计温度下与水冷却剂相容。铌和钼中的少量添加剂可以显著提高其抗水腐蚀性能。因为钼合金对于高速水中的侵蚀敏感，耐高温合金在高速水中的侵蚀方面有优势。

与氢的相互作用

氢在钼和铜中的渗透比在铌中低得多。然而成分调整适当的铌合金在水中可形成有效的氢化物阻挡层。与氢相关的问题是铌合金应用的主要问题。关于氢作用的现有数据表明选定的合金比纯铌有完全不同的行为。

电磁作用

由于铜有高的电导率，还需要和耐高温材料比较其承受破裂负荷的设计限制。

• p. 278 •

10.3　面向等离子体材料

10.3.1　前言

面向等离子体部件(PFCs)的主要功能是：

(1)从聚变等离子体中除去杂质；

(2)转移轰击部件表面的热量；

(3)保护其它部件免受等离子体粒子轰击和意外事故的侵害；

(4)不能成为降低等离子体性能的杂质源；

(5)工作寿命与反应堆的使用和维修相一致。

在将来的聚变堆中，面对等离子体部件(PFCs)比任何部件都要经受更严重的工况考验。它们直接暴露在等离子体中并承受等离子体边缘的高能粒子轰击。这些粒子将产生高的热通量和溅射腐蚀。PFCs 还要承受高剂量的中子辐照并最终导致材料的物理和力学性能的下降。另外 PFCs 还需经受多种非常事件特别是等离子体破裂，这将导致 1ms 时间内等离子体能量向其表面沉积。PFCs 的预期通常工作条件列于表 10-9 中。

表 10-9　PFCs 的典型的工作参数

参数	值或范围
第一壁表面热通量	0.1～1.0 MW/m^2
偏漏器顶表面热通量	3—30 MW/m^2
中子损伤速率	10—50 dpa/year
总中子流	50—200 dpa
粒子轰击偏漏器表面的离子能	1—200 eV
粒子轰击偏漏器表面的通量	1022—1023(sm^2)$^{-1}$
石墨运行温度	RT—2000℃
铍运行温度	RT—1000℃
钨运行温度	RT—1000℃

• p. 279 •

图 10-1 表示了 ITER 托卡马克堆的剖面图(IAEA,1991),其中标明了 PFCs 的位置。这些部件中最重要的是第一壁和偏滤器收集板,图 10-37 和 10-38 中分别表明了其细节(IAEA,1991)。第一壁覆盖了等离子体室的 3/4,它由附着在金属结构上的装甲材料组成。至于目前的设计,装甲材料通常是石墨或碳碳复合材料。在将来的装置中装甲结构可能是其它石墨形态,但其它原子序数低的材料如铍或原子序数大的材料如钨也可能适用。在目前或近期的装置中结构材料是不锈钢,它通常设计成和包层结构成一体。在将来先进结构材料如钒基合金可能被考虑。10.2 节中讨论了第一壁结构材料。第一壁被主动冷却,高峰工作温度范围从室温到 500—700℃,根据具体合金而定。装甲可以机械连接,即用螺栓与不锈钢连接,也可以通过钎焊。由于机械连接有较差的热导,石墨装甲将在 1800℃工作,对钎焊装甲工作温度则在 1000℃以下。石墨装甲的主要目的是防止破裂和提供低原子序数材料面对等离子体以便减小杂质影响。如果其它材料用作第一壁涂层,它将直接连到结构合金以便保持较低温度。

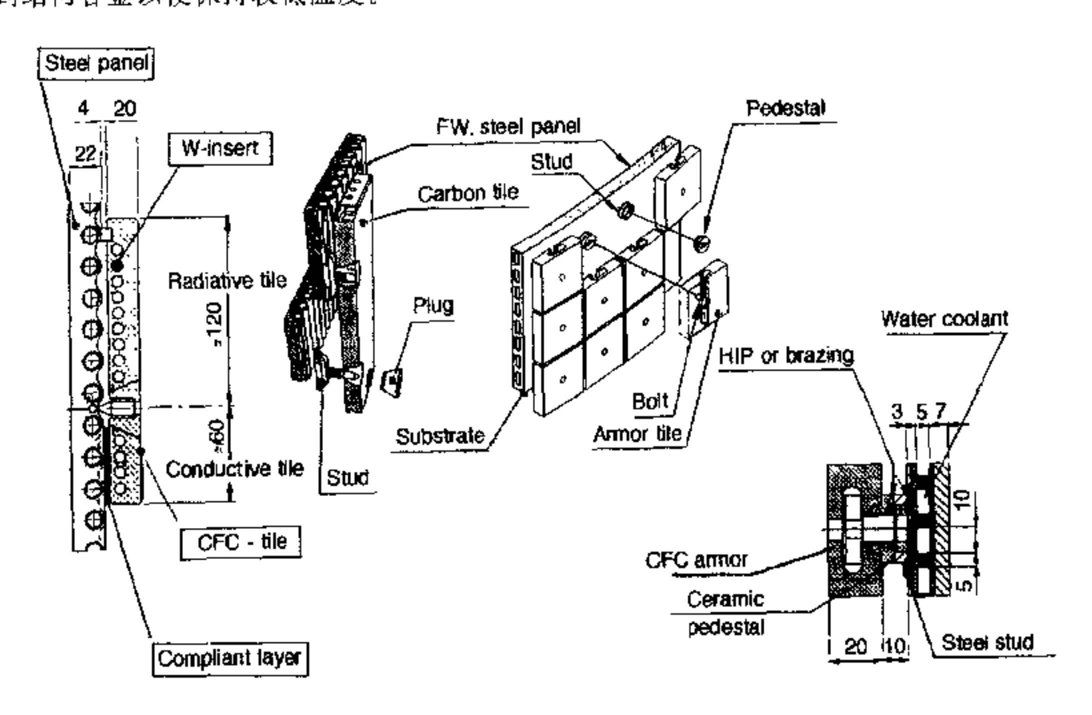


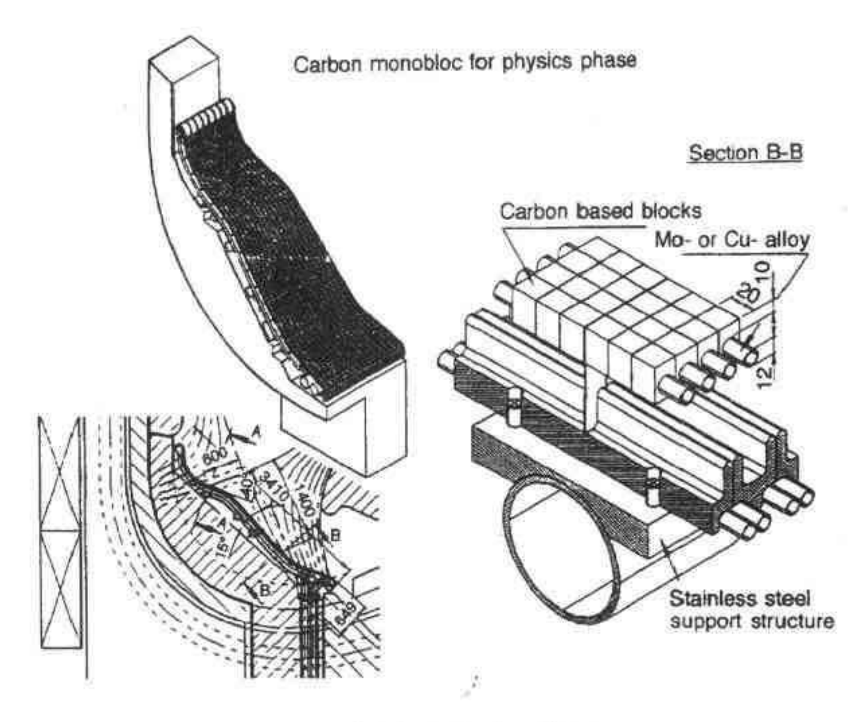
图 10-37 典型的第一壁设计细节

· p. 280 ·

与第一壁相比,偏滤收集板将承受更高的热和粒子通量。因为偏滤器的工作要求更为严格,没有一种材料能同时满足所有的结构要求和等离子体作用要求。因此在设计上通常将等离子体侧材料连接在主动冷却的热沉积结构材料上以组成偏滤收集板。作为等离子体侧的材料和第一壁材料相同即石墨、铍或钨。在某些条件下也可以考虑中原子数材料如铌或钼。具体的偏滤器结构材料通常是高热导率和低热膨胀以便承受高热通量。目前正在考虑高热导铜合金或高熔点铌或钼。

· p. 281 ·

表 10-10 列出了选定 PFCs 的材料的几种性能。有关等离子体和表面的相互作用和热负荷能力是等离子体侧材料最重要的性能。理想的材料应有低溅射速率、高抗热震性能、



Tungsten plate for technology phase

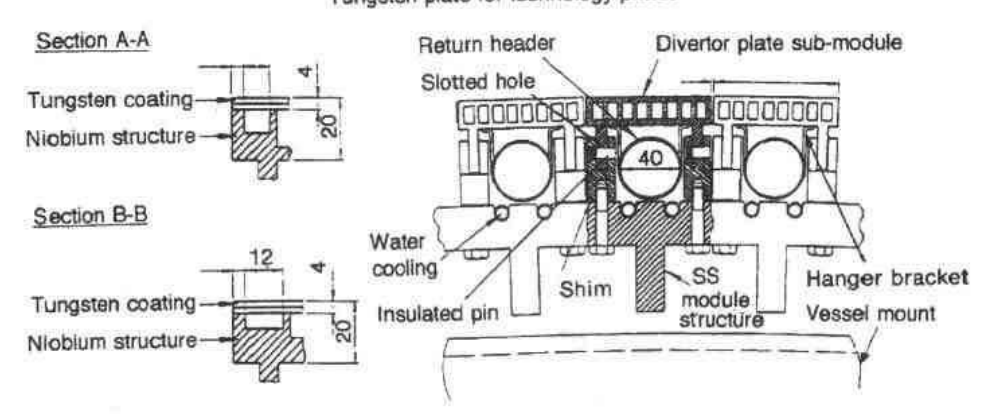


图 10-38　典型的偏滤板设计细节

和氘氚燃料相容、中子辐照后低活性等特点。除了热物理性能外，材料在辐照后还应有高的力学强度和塑性。由于近期装置的周期性，疲劳和裂缝生长对于实现部件的工作寿命来说也很重要。本节描述了 PFCs 关键材料的性能。在某些情况下数据很少如 C—C 复合材料的中子损伤，需要进一步的研究来评价某些 PFCs 材料的潜力。

面对等离子体材料的选择必须满足有关溅射和杂质生成的等离子体要求和整体性能及抗辐照损伤。而且在等离子体破裂时必须保护其下面的结构。在破裂期间所有的能量都在 0.1ms 内沉积在面对等离子体材料上。在目前的装置中石墨是常用的面对等离子体材料，在下一代聚变装置中将是主要的候选材料。石墨的某些特点使其成为有吸引力的面对等离子体材料。它是低 Z 材料，对等离子体污染较小。它有较高的升华温度，有高温工作潜力和较小的等离子体破裂时的损失。它有较小的热膨胀系数和弹性模量，有较小的热应力。它有高的热导率，允许在高热通量下工作。

表 10-10　正在研究中的 PFCs 重要性能

热物理性能
-热导率
-热膨胀
-热容
力学性能
-拉伸强度
-拉伸韧性
-疲劳/裂纹生长
-氢脆
表面性能
-物理溅射
-化学溅射
-氢收集与释放
辐照效应
-肿胀
-脆化
-热物理性能变化
-加热后活化

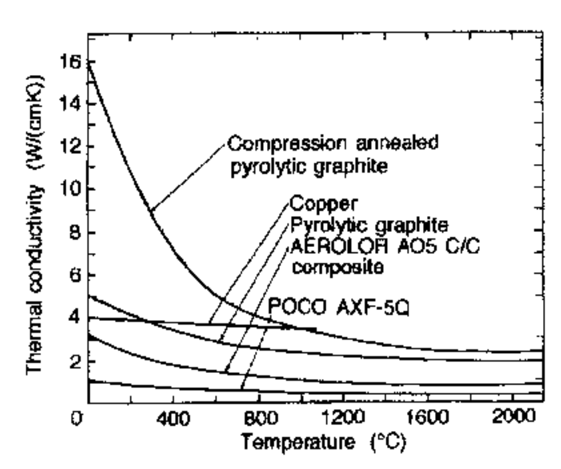


图 10-39　先进碳材料的热导率

10.3.2　石墨和碳碳复合材料(CCCs)

石墨在聚变堆装置中的主要问题是：

(1)等离子体粒子的物理溅射腐蚀；

(2)氢(D,T)加速的化学腐蚀和辐照强化的升华；

(3)块材的氚捕获导致严重的氚贮存；

(4)中子辐照降低性能，包括热导降低，致密化和肿胀。

通过设计可将石墨和 CCCs 的某一性能强化。聚变堆应用的挑战是优化材料以满足表 10-10 中的性能要求。

10.3.2.1　石墨基本性能

表 10-11(Watson，1989)给出了核石墨的典型基本性能。早期在裂变堆中开发石墨是为了实现抗辐照结构的目标。这些应用中不需要高热导率，而 CCCs 可以被制成具有高热导率。与核石墨相反，CCCs 更具各向异性。图 10-39(Watson，1989)比较了各种石墨的热导率。有几种石墨可以达到>300W/(m・K)的水平。

・p. 282・

由于高热导率，热解石墨也曾被认为是面对等离子体材料。不幸的是，热解石墨的力学性能差并可能在运行中分层解体，因此热解石墨不再被认为具有聚变应用。CCCs 具有

表 10-11　碳基石墨在 600℃ 的选定材料性能

	Graphnol	热解石墨		Aerolor A05 C/C		CX-2002U C/C	
		a−b plane	c plane	‖[a]	⊥[a]	‖[a]	⊥[a]
密度 (g/cm³)	1.8	2.1	2.2	1.8	1.8	1.7	1.7
比热 [J/(g・K)]	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
热导率 [W/(m・K)]	90	300	1.1	155	60	110	65
热膨胀系数(10^{-6}/K)	4.5	1.5	32	1.2	8.7	3.6	7.8
杨氏模量 (GPa)	8.1	28	10.8	22	?	11.3	?
拉伸强度 (MPa)	50	100	2	55	?	50	?
断裂应变 (%)	1	2	?	?	?	?	?
断裂韧性 (MPa/m)	1.5	7.5	1.0	?	?	1.0	?
孔隙度 (%)	20	0	0	20	20	22	22

a ‖，平行于基面，⊥，垂直于基面。

高热导和合适的强度是面对等离子材料的主要候选材料。

10.3.2.2　石墨溅射

图 10-40 显示了石墨在垂直粒子下的物理溅射(Borders 等,1978;Roth 等,1981;Smith 等,1977;Rosenberg 和 Wehner,1962;Wehner,1962;Hechth 等,1981;Almen 和 Bruce,1961)。在氚轰击下在 100－1000eV 达到 0.03。溅射速率随轰击粒子的质量增加。碳在 1keV 能量的碳轰击下溅射率达到 1。

• p. 233 •

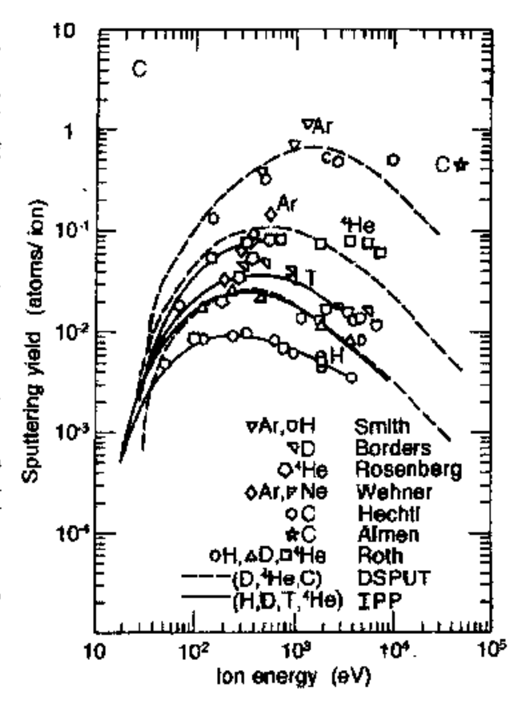


图 10-40　C 和石墨靶的垂直入射溅射产额

石墨的特性在于溅射速率随温度变化,主要是化学强化和升华强化溅射。

图 10-41 显示了由于碳氢化合物的形成,H 和 D 在 C 上的化学强化腐蚀发生在 600 到 1000K(Roth 等,1982)。在高温由于辐照强化升华溅射增加。在～2000K 能量为 1keV 的 H 和 P 对碳的腐蚀超过 1。自溅射也是性能限制的因素。图 10-42 显示了 C^+ 在 C 上的辐照强化升华发生在 $T>\sim1000$K (D. L. Smith 等,1991a)。在这种情况下腐蚀产额根据 C 离子的能量在～1200－1500K 超过 1。因为当自溅射系数超过 1 时,雪崩式的溅射导致等离子体淬灭,自溅射是 PFC 运行的限制因素。

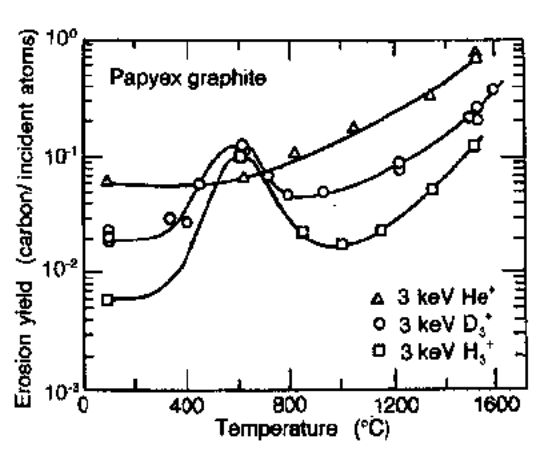


图 10-41　石墨的化学溅射温度特性

这些数据已被纳入综合程序 REDEP 中,用来计算石墨在偏滤器板上的工作温度(Brooks,1983)。该程序考虑了溅射和边界粒子行为,如能量分布、入射角、鞘层电位和等离子体密度等。分析了溅射粒子以确定其何时在等离子边界电离然后返回偏滤器板,并在表面溅射或沉积。图 10-43 显示了随等离子体边缘温度而变的最大表面工作温度(Kuroda 等,1991)。其极限基和自溅射率达到 1。总的趋势是随等离子体边缘温度升高所允许的表面温度降低。作为参考如果允许的石墨温度为～2000 C,等离子边界温度应为～30eV。允许的温度随边缘温度的增加而迅速降低,当边界温度超过～180eV 时,预期的石墨不再能适用于偏滤器。虚线表明了等离子体何时影响允许温度的不确定性。

• p. 234 •

即使在计算中不考虑物理溅射,由于辐照强化升华温度限制为～1300℃。对于 ITER

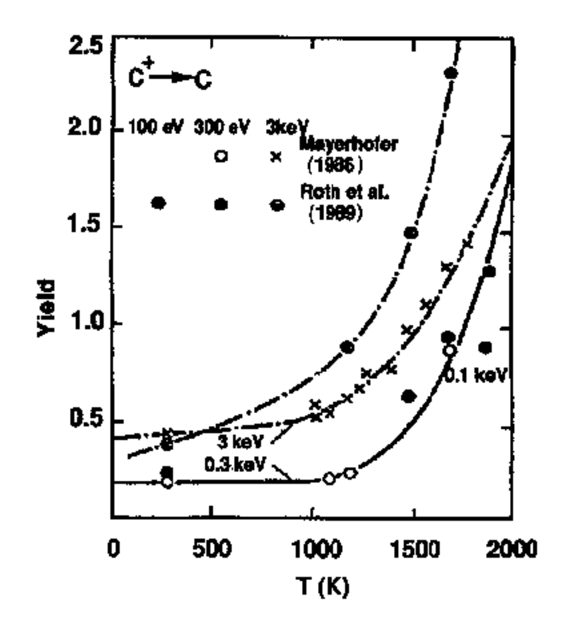


图 10-42　碳在碳上的溅射随温度的变化

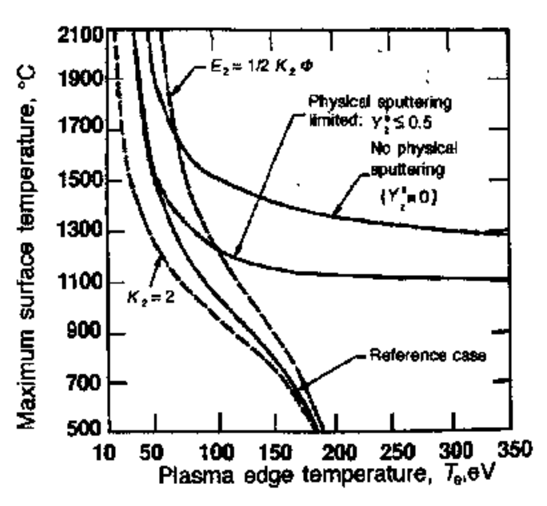


图 10-43　ITER 偏滤器上石墨表面最大允许温度随等离子体边缘温度的变化

表面温度限制设为 1000－1200℃(Kuroda 等,1991)。这一谨慎的温度限制了石墨的允许厚度和偏滤器板的预期寿命。

10.3.2.3　氢/氚贮存

在聚变堆运行时,面对等离子体材料将承受高能离子轰击。氚离子将射入表面并被材料捕获导致等离子室的高贮存。辐照诱导的捕获效应将增加材料中的贮存。高的氚贮存是个安全问题,因为贮存可能在事故时释放。下面将要指出氚捕获必须从理论上和实验上阐明。

氢/氚贮存模型(D. L. Smith 等,1982)

材料中的氢居留通常用缺陷位置上的氢扩散和边界条件下的再结合动力学来描述。氢居留产生于辐照损伤或内部缺陷对氢的捕获以及氢固溶形成或第二相沉淀(即氢化物)。氢捕获和释放的完整描述应包括迁移、溶解、氢捕获和氢固溶相的详细情况。不巧的是数据库不完全。为了评价现有数据和差距,了解氢捕获形成非常重要。

氢在 T 温度下在完整晶格中的扩散用扩散系数 D 表示

$$D = D_0 \exp\left[-E_D/(kT)\right] \tag{10-1}$$

式中,D_0 是指数常数,E_D 是迁移能,k 是玻尔兹曼常量。同时氢在压强为 p 时在金属中的溶解度 S 由 Sievert 定律给出

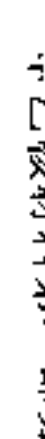
$$S = S_0 \sqrt{p} \exp\left[-E_s/(kT)\right] \tag{10-2}$$

式中,S_0 是 Sievert 定律的指数常数,E_s 是溶解热。

材料的氢捕获和释放用扩散方程描述

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} + G - \frac{\partial C_T}{\partial t} \tag{10-3}$$

式中,C 是可移动氢的浓度,C_T 是捕获氢的浓度。J 是整体氢注量,G 是等离子体氢轰击造



成的植入源。捕获通常由捕获浓度 C_T 和去捕获能量 E_T 来表征。共捕获能量是迁移能 E_D 和氢一次缺陷结合能的和。捕获的进一步细节可以在其它资料中找到(Wilson 和 Baskes,1978;Baskes,1980a)。为了简单起见不讨论第二相沉积,尽管在合适的时候涉及到这一点。整体氢通常由下式给出:

· p. 285 ·

$$J = -D\frac{\partial C}{\partial X} + \frac{C Q^*}{k T^2}\frac{\partial T}{\partial X} \tag{10-4}$$

式中,氢扩散来源于浓度梯度(第一项)和温度梯度(第二项)的驱动力。后一现象为 Soret 效应,这里 Q^* 是输运热。Q^* 为负值表示氢将扩散到高温一边。在讨论具体材料时将给出已有的 Q^* 值。由于假设氢与缺陷作用形成可迁移复合物所造成的与 Fickian 扩散的偏离在本研究中不考虑。

表面边界条的形式为

$$\phi_s = k_r C^2 \tag{10-5}$$

式中,ϕ_s 是离开表面的氢原子通常,C 是近表面移动氢浓度,k_r 是分子重组速率常数。Baskes 推导了 k_r 的一般形式[Baskes,(1980b)]

$$k_r = \frac{5.2 \times 10^{25}\alpha}{\sqrt{T}S_0^2}\exp[(2E_S - E_x)/(kT)] \tag{10-6}$$

式中,α 是分子钉扎系数,E_x 是原子从表面进入体内的激活能,假设为

$$E_x = E_S + E_D, E_S + E_D > 0$$
$$E_x = 0,\text{其它情况下} \tag{10-7}$$

上述公式适用于光滑的金属表面,这可以在实验室条件下实现。真实的聚变部件表面粗糙并有再沉积的多孔层,其氢捕获和释放行为尚不知道。现有的氢捕获和释放模型随由表面粗糙度和污染决定的分子再结合速率常数 k_r 而变。在 Baskes 的 k_r 理论中,分子钉扎系数 α 被当作于表面污染的度量。干净的金属表面 α 值为 0.05(Boszo 等,1977)。而氢化涂层表面的 α 通常为 $10^{-3}-10^{-4}$(Rendulic 和 Winkler,1978)。Wienhold 等在(10-5)方程中使用粗糙度(σ=实际面积/几何面积)乘 k_r 以计算粗糙度效应。σ 的值对于电抛光的表面为 2,对于严重起泡和溅射的表面>20(Macda 等,1981)。通常表面污染减小氢同位素在等离子侧的释放,增加氚贮存和渗透困难。反之表面粗糙度和连接孔隙率将增强面对等离子侧已植入的氢释放出来,降低氚贮存和渗透。再沉积材料的第三个复杂性为非连接孔隙率。尤其是对于像钨这样的低溶解度材料,这可能成为氢的陷井。这将显著增加稳态渗透时间同时增加氚贮存。

· p. 286 ·

碳中氚贮存验结果

碳的捕获行为随温度有很大的变化。在室温氢在饱和前完全被捕获(Scherze 等,1976;Langley 等,1978;Wampler 和 Magel,1981;Brice 和 Doyle,1981)。饱和浓度~0.4D/B 比不随离子能量而变。进一步的注入将出现释放,释放速率与注入速率相近。氢在碳中的行为用“局部混合模型”及其推论来描述(Doyle 等,1980,1981;Brice 和 Doyle,1981;Brice 等,1982)。在较高温区表面捕获氚浓度减小,注入氢快速演变(Erents,1975;Erents 等,1976;Braganza 等,1978)。在 900—1200K 观察到近表面的氢捕获热解吸。对于所研

究的所有形态的碳都有这种现象。然而碳数据库的评价有多种困难。利用核反应^{6}Li(n，α)^{3}H 中氚核反冲注入后的放气对扩散率进行测量(Walter 等，1973，Rohrig 等，1976；Causey 等，1979)结果表明氢在碳中的迁移能为 2.8—4.6eV。另一方面 Hucks 等(1980)，Sone 和 Mc-Craken(1982)用低能离子束注入测量表明室温下没有辐照损伤时氢迁移性较大。对于托卡马克中的碳探针使用前退火消除缺陷可显著降低氚贮存。根据 Hucks 等(1980)，Erents(1975)，Erents 等(1976)和 Langley 等(1978)的数据，氢在热解碳中迁移能为～0.5eV(从晶格损伤中的能捕获能为～2.5eV)。还不知道迁移能的这种数量级的变化能否取决于碳形态，测量温度范围或测量技术的根本差别，有关机理还不清楚。然而不迁移氢(E_D=4eV)和室温迁移氢(E_D=0.5eV)在辐照缺陷(E_r=2.5eV)下可捕获的氢之间的区别不明确。对于前一种情况氚只限于植入范围。碳中的氢贮存很低，在聚变应用中氚渗透为零。在可捕获迁移氢情况下，氚贮存很高因为注入的氢可迁移且能被中子损伤点捕获(Doyle，1981)；稳态氚渗透也会来自中子损伤阱饱和后，氚可在运行温度下在碳中迁移。

· p. 287 ·

在 Livermore 的 Sandia 国立实验室中最近的氚等离子实验(TPX)(Causey 等，1986)证实对于碳中自然产生的氚有较高的捕获能。这些自然捕获浓度约为 20appm。这种氚捕获饱和贮存约为 100g。这一数量可观，但如果中子损伤产生附加捕获并达到饱和时数量更大。中子辐照后石墨中的捕获浓度尚不知道。金属的早期研究(Wilson，1984)表明辐照损伤产生的附加捕获高达 1at%。这一捕获水平如果在聚变堆中的大量碳中达到饱和将产生无法接受的氚贮存。在 Livermore 和 Albuquerqut 的 Sandia 国立实验室的基础研究(Causey 和 Doyle，1989)采用带电粒子产生损伤。这些研究中采用 6MeV 的 $10^{17}C^+$离子/cm^2 来轰击 POCO AXF-5Q 样品。计算损伤在表面处为 0.1dpa 在粒子射程末为 10dpa。辐照后样品在 1200℃在 1 大气压的氚中暴露 3h。采用核反应方法分析氚含量。实验结果表明氚浓度在 0.06at%左右。即使采用了 DIFFUSE(Baskes，1983)程序计算了温度、时间和气压和捕获饱和，0.06%仍然代表了捕获浓度。这一值比没有辐照的石墨中的 20appm 的捕获密度大得多，但毕竟比可怕的 1at%低得多。不能排除中子损伤比带电粒子损伤产生更多的捕获。

10.3.2.4 中子辐照效应

中子辐照通常降低石墨的性能。首先中子辐照产生致密化和肿胀等尺寸变化。力学强度和热导都要降低。

已经开发了裂变堆应用中的核石墨。辐照损伤中的主要考虑是肿胀寿命——在这一点由辐照扭曲造成的内部断裂破坏其机械完整性。图 10-44(D. L. Smith 等，1982)。给出了各向同性核石墨的典型设计曲线。寿命的经典定义为石墨扭曲达到其原始体积时所需的时间(注量)。事实上如图 10-45(D. L. Smith 等，1982)所示，在这一点后其力学强度仍能坚持一段时间。这三条曲线适应于目前采用的核石墨而不是像 Graph NOL 这样的高应变材料。

由于石墨中辐照损伤的复杂性，诸如间隙原子的形成及其聚合程度等，寿命是温度的复杂函数。寿命在辐照温度为 500—550℃时最大，在 1000℃时最小。1300℃以上的数据

较少且不可靠。但有理由相信在1200—1300℃时寿命为第二极大值。由于空洞迁移，在辐照温度达到2000℃时出现第三个寿命极大值。

• p. 288 •

表10-12中总结了辐照造成的热物理和力学性能变化。下面讨论具体数据。

图10-46显示了H-451石墨辐照后的热导率(D. L. Smith等，1982)。在(0.1—1.0)×10^{25}n/m^2注量的范围内热导率降低，较高的注量出现明显的饱和现象。根据常用石墨和AXF等材料在715℃的数据估计了其热膨胀。图10-47给出了后者的数据(D. L. Smith等，1982)。

最近考虑了碳碳复合材料(CCCs)的聚变应用。与核石墨相比，CCCs的辐照效应了解得不够，辐照实验尚处于早期阶段。

• p. 289 •

CCCs通常有较高的热导率。然而中子辐照降低其热导率。美国和日本的近期实

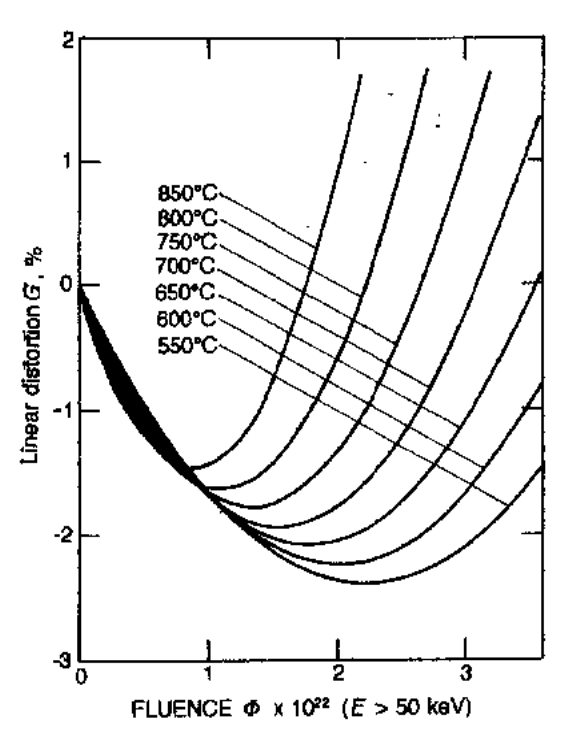


图10-44 核反应堆中典型的石墨设计曲线，石墨各向同性

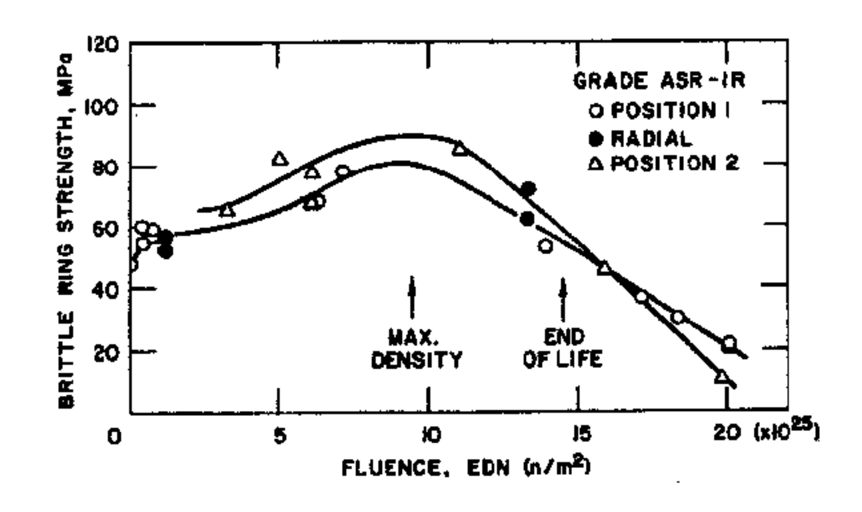


图10-45 ASR石墨寿期结束后强度仍然保持

验表明，热导率减少很大(Tanabe，1991；Burchell，1991)。室温下热导率大于300W/(m·K)的CCCs在日本的反应堆中辐照到0.1dpa的水平，其热导率只有10—50W/(m·K)。在美国FMI222的CCCs在600℃在HFIR堆中辐照3dpa，热导率为40—60W/(m·K)，而辐照前热导率为~180W/(m·K)(Burchell，1991)。因此在聚变堆中CCCs的高热导率将很快降低。

表 10-12　Graph NOL N3M 石墨辐照后的外推性能

热导率	单原子势减少，在约半寿期时饱和	在约 30W/(m·K)时饱和
热膨胀	在前 1/3 寿期内快速升温和降温	在初始值约 50%时最大，在初始值约 75%时饱和
拉伸强度	随注量线性下降	寿期结束时约为初始值的 50%
应变失效	逐步下降，在约半寿期时饱和	饱和时约为初始值的 40%
模量(杨氏和剪切)	逐步增加，在约半寿期时饱和	饱和时约为初始值的 2.5　3 倍
辐照蠕变	没有数据，似乎与石墨级别有关	假设与其它核石墨性能相似

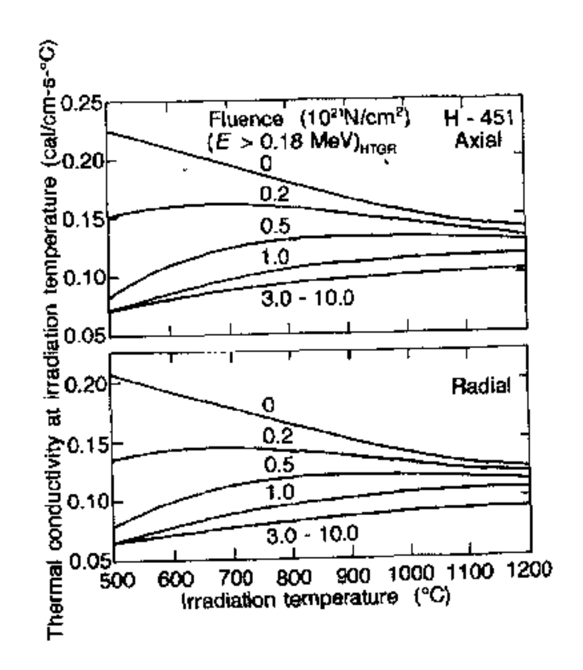


图 10-46　H-451 近各向同性石墨热导随辐照温度的变化，转换 418×[cal/(cm·s·C)]=[W/(m·K)]

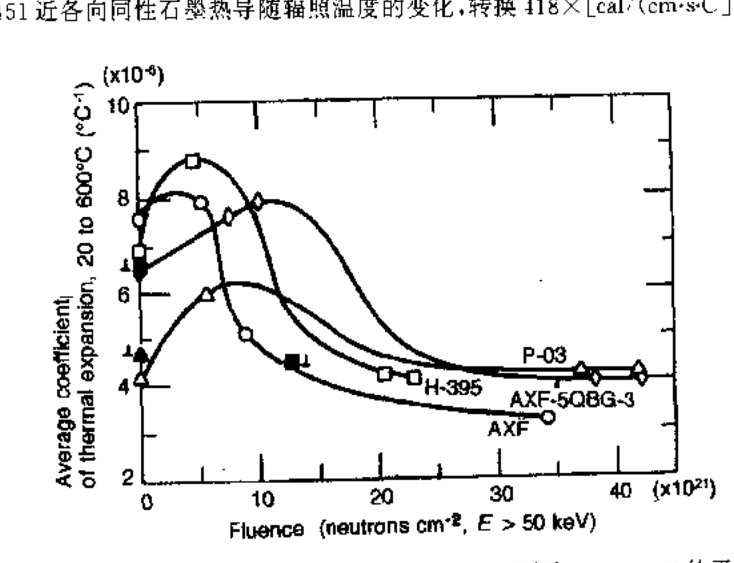


图 10-47　AXF，AXF-5QBG-3，H-395 和 P03 石墨从 20—600℃的平均热膨胀系数随积分通量的变化，辐照温度为 715℃

· p. 290 ·

10.3.3 铍

铍在聚变装置中的主要问题是：

(1) 物理溅射和等离子粒子腐蚀；

(2) 辐照过程中产生氦造成的肿胀；

(3)力学性能降低。

10.3.3.1 铍的基本性能

铍在使用温度范围内为密排方方结构(h.c.p)。室温密度为1.85g/cm³,熔化温度为1284℃。室温下的泊松比随各向异性而变热压锭的值为0.085,片材的值为0.070到0.093(Brown和King,1974)。

表10-13给出了铍的几种主要物理性能(Baker等,1980)。铍的所有性能都是相对的,不同产品的性能差别很大,对纯度、密度和择优取向十分敏感。

铍的力学性能在不同产品间的变化最大。强度和塑性是纯度,孔隙率,形状,夹杂物分布,晶粒度,择优取句或结构的函数。有时可利用这一效应调整其使用性能;然而在利用文献对新应用作出评价时,这将产生混淆。

表 10-13 铍的性能

性能	值
原子序数	4
原子变量	9.01
密度 (g/cm³)	1.85
晶体结构	h.c.p.
熔化温度 (℃)	1284
沸腾温度 (℃)	2970
蒸汽压 [Pa(℃)]	10^{-4}(850)
	10^{-2}(993)
	10^{0}(1192)
	10^{1}(1335)(1)
熔解热 (J/g)	1083
汽化热 (J/g)	24,790
热容量 [J/(g·℃)]	
500℃	2.25
1000℃	2.92
1500℃	3.59(1)
热膨胀系数(10^{-6}/℃)	
25—100℃	11.6
25—500℃	15.9
25—1000℃	18.4
热导率[W/(m·K)]	
50℃	150
300℃	125
600℃	96
电阻率(μΩ cm)	
400℃	15

室温时的弹性模量(杨氏模量)为290GPa。模量的超声测量值为314GPa。

表10-14列出了各种铍产品在室温下的拉伸性能。在大多数情况下制造商保证最低性能。

· p. 291 ·

表 10-14 不同铍的典型室温拉伸性能[a]

材料纯度和级别	力学性能强度(MPa)		总延伸率
	屈服	极限拉伸	(%)
标准纯度			
(1) 真空热压块			
标准材料	207	276	1.0
结构材料	241	310	1.5
高韧性结构材料	207	290	3.0
仪器用结构材料	242	311	2.0
仪器	310	345—414	1.0
热的	166	255	1.5
光学的	172	241	2.0
高纯	173	242	1.0

续表 10-14

材料纯度和级别	力学性能强度(MPa)		总延伸率
	屈服	极限拉伸	(%)
(2) 铸件			
板[b]	207/311	414/449	3.0
薄板	345	483	10.0
挤压	207	483	5.0
(3) 等离子喷涂[c]			
沉积 (87—89)[d]	—	20—140	0.1
沉积并烧结(90—92)	276	345	1.5
沉积并烧结 (99)	290	414	5.5
高纯 (等压过的)			
标准	241	345	3.0
高强度[c]	414	550	4.0

a. 数据来自 Fullerton-Batten 和 Hawk(1977);Dunmur 等(1977);和 Dunmur(1979)(参考 8 10);b. 厚度较低值为 6.35—11.4mm,较高值为 11.4—15.2mm;c. 典型的,但没有验证的力学性能数据;d. 密度单位为百分数。

图 10-48 和 10-49 显示了典型的高强度热压铍 HP21 的拉伸性能随温度的变化(Borch,1979)。根据强度损失,这些数据表明使用上限温度为 575—600℃。如果塑性不受辐照影响,在接近上限温度工作可充分利用塑性。

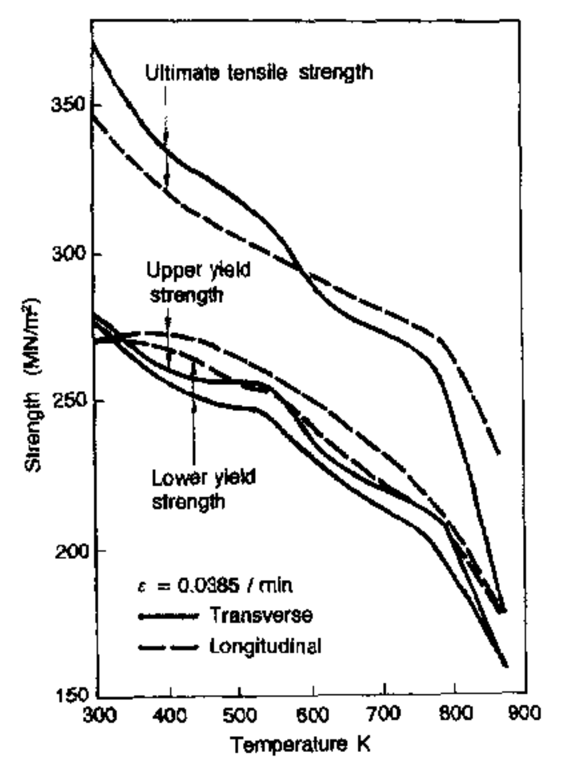


图 10-48 典型的高强热压铍 HP21 强度随温度的变化

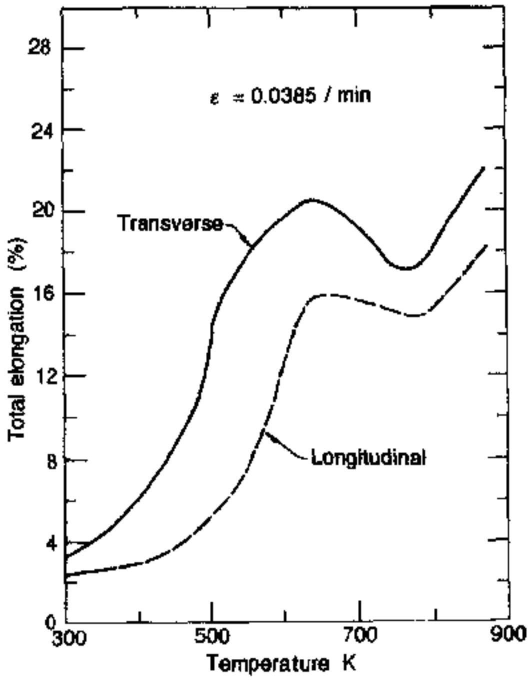


图 10-49 HP21 铍总伸长随温度的变化

10.3.3.2 物理溅射

图 10-50 描述了铍的物理溅射和石墨类似(Roth 等,1979;Fetz 和 Oechsner,1963;Laegreid 和 Wehner,1961;Borders 等,1978)。由于 Be→Be 自溅射低于 1,因此可用于任何等离子能量条件下而不会达到自溅射失控点。Be 不会像碳一样出现化学增强溅射。

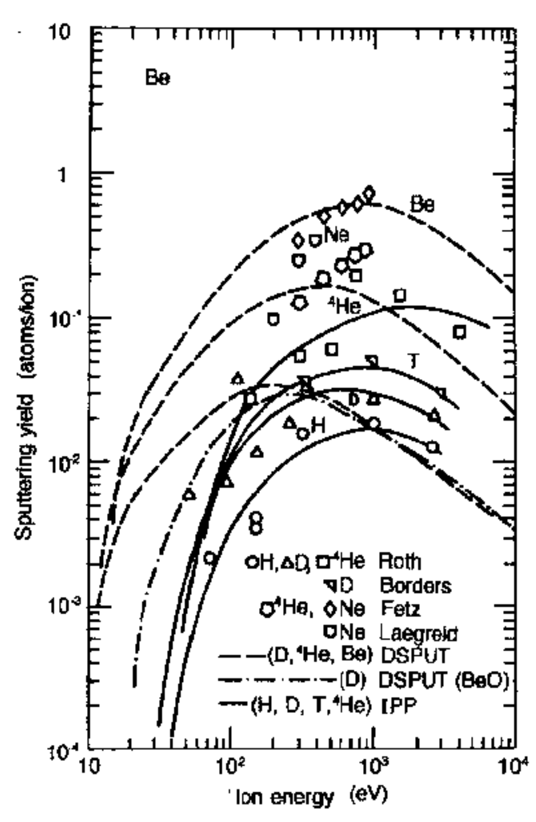


图 10-50 铍靶的正入射溅射产额。这些数据与 BeO 靶的结果类似,可能表示氧化物表面

10.3.3.3 氚贮存和释放

氚工作期间氚粒子将轰击铍表面并注入材料中。同时铍的核反应将产生氚。因此在铍中就像在碳中一样可能贮存大量的氚。在前面几节已提出了碳中氚的捕获模型。

• p. 292 •

近期实验表明从铍中释放出氚需要较高的温度(Billone,1991)。已经研究了 100%和 80%密度的铍辐照后的氚释放。在辐照后实验中释放是温度的函数。对 100%密度的铍释放出 90%的氚需要 600℃。对 80%密度的样品温度稍低,释放出 85%的氚需要 500℃。图 10-51 显示了释放随温度的变化。

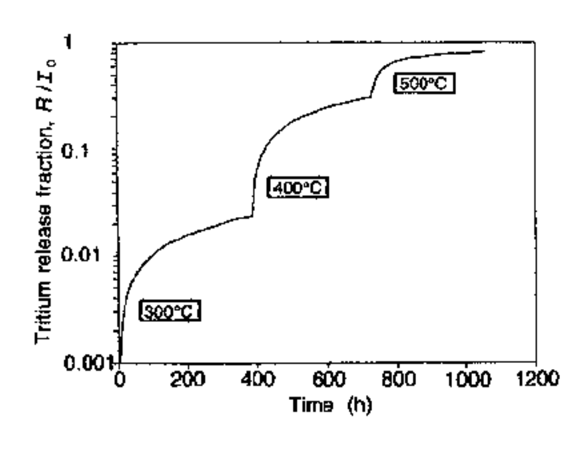


图 10-51 密度为 80%的冷等静压烧结 Be 中的氚释放,氚 55appm,He 780appm,BeO0.9wt%

• p. 293 •

10.3.3.4 中子辐照效应

早期的低注量辐照效应实验表明,该金属固有抗蚀离位损伤性能(Bush,1965;Kangilaski,1971)。他们认为低温以上的辐照效应主要是由于氦嬗变而不是点缺陷或缺陷团。

许多实验证明铍在辐照下能抵抗缺陷团的形成。材料在 20 或 77K 下辐照时的电阻率和热导测量表明恢复十分完全,退火到 270K 时没有剩余损伤。这两种性能在低温时变化较大,完全恢复表明高温辐照对点缺陷敏感性能影响较大。Carpenter 和 Fleck(1977)采用高能电子轰击和 TEM 直接观察损伤结构获得了更直接的证据。他们发现尽管在室温下的轰击有可观察到的损伤,在 300℃下 15dpa 的轰击没有观察到损伤。

Mishima 等(1977)证明在裂变堆中 550℃ 下辐照有位移损伤和氦产生时,仍没有可观察到的损伤。他们观察到了辐照空洞和平衡氦泡。氦的可观的迁移可从氦泡在晶界和位

错的优先定位而推断出。

铍在高温的热导受到辐照的很小影响。较早曾提到在～77K 的辐照使得热导率从 340W/(m·K)减小到 70W/(m·K)(Williams 等,1972);然而退火到 270K 产生了全面恢复。结果进一步表明热导率几乎是电子型(Williams 等,1972)。作为结论,在设计聚变工作条件下的氦泡粗略分布对热导率只有很小影响或没有影响。

中子在铍中辐照的氦积累导致肿胀和力学性能降低,尤其是塑性损失。空泡的择优定位表明氦产生后首先定位于间隙位置,然后迁移到位错和晶界等捕获缺陷。当这些点的氦移累到一定数量且不能移动后空泡形成,热退火不能释放出氦除非温度更高。在铍能使用的温度范围中,氦从沉淀点的平均迁移距离为几百 Å 。因此预制的孔隙不能收集足够的氦,该机制也就不能抑制肿胀和晶界脆化。

已形成了肿胀理论用于预测氦致肿胀在聚变堆中的情况(D. L. Smith 等,1991a)。数据来源于裂变堆中辐照温度<500℃的早期数据。关系如下:

· p. 294 ·

$$\frac{\Delta V(\%)}{V} = 0.115\left(\frac{G_\alpha}{10^3}\right)\left[1 + (3.0\times10^{-3})\left(\frac{G_\alpha}{10^3}\right)^{0.5} T^{1.5}_{\exp}(-3940/T)\right] \quad (10\text{-}8)$$

式中,G_α 是铍中氦的水平(appm)。图 10-52 显示了 ATR 和 EBR-Ⅱ 堆中的数据。

高温下铍辐照导致力学性能恶化的原因在于空泡对位错钉扎导致的硬化和氦积累造成的晶界弱化。图 10-53 和 10-54 显示了 Bush(1965)和 Kangilaski(1971)评论中的材料辐照后的代表性力学性能。图 10-53 中的数据表明,在大多数情况下一般来说注量增加伸长

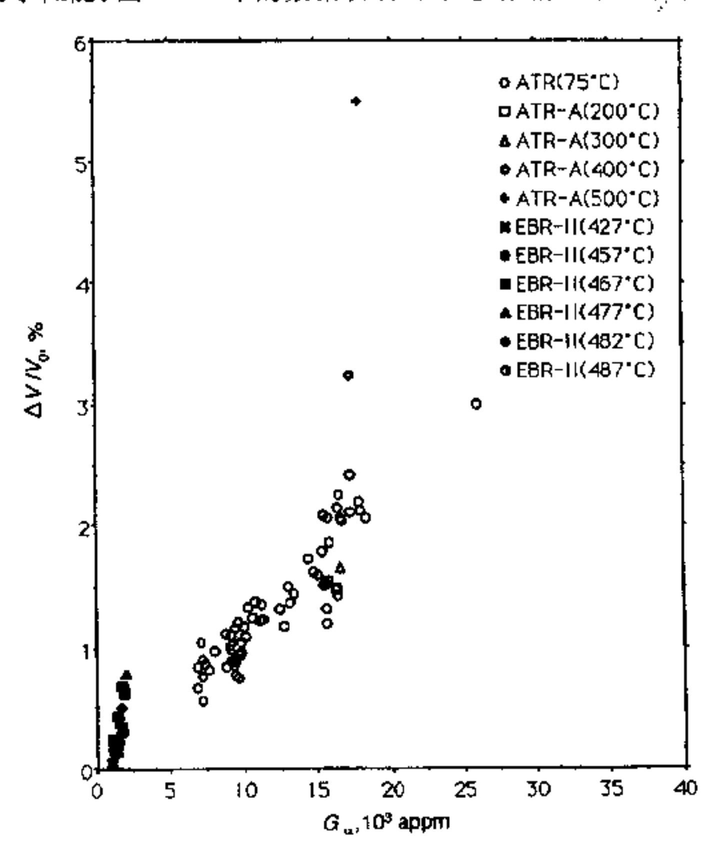


图 10-52 ATR 和 EBR-Ⅱ 堆中热压铍(100%密度)的肿胀数据

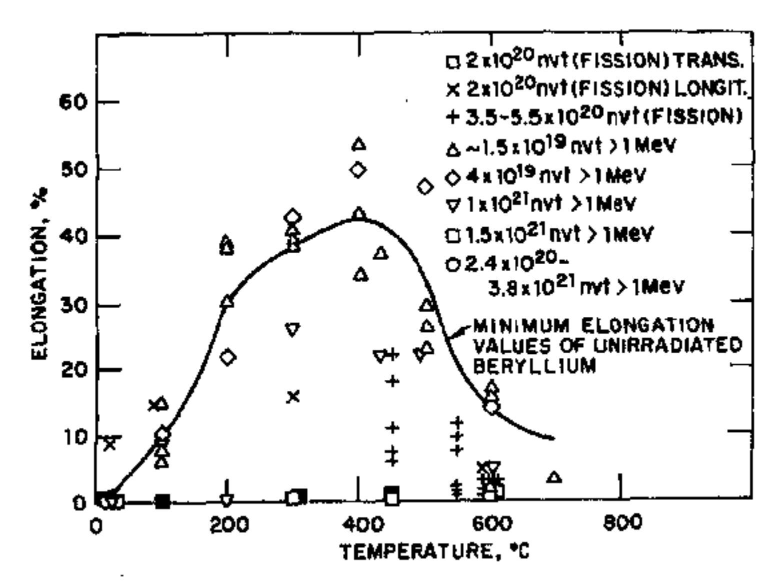


图 10-53 辐照通常和拉伸试验温度对铍伸长的影响

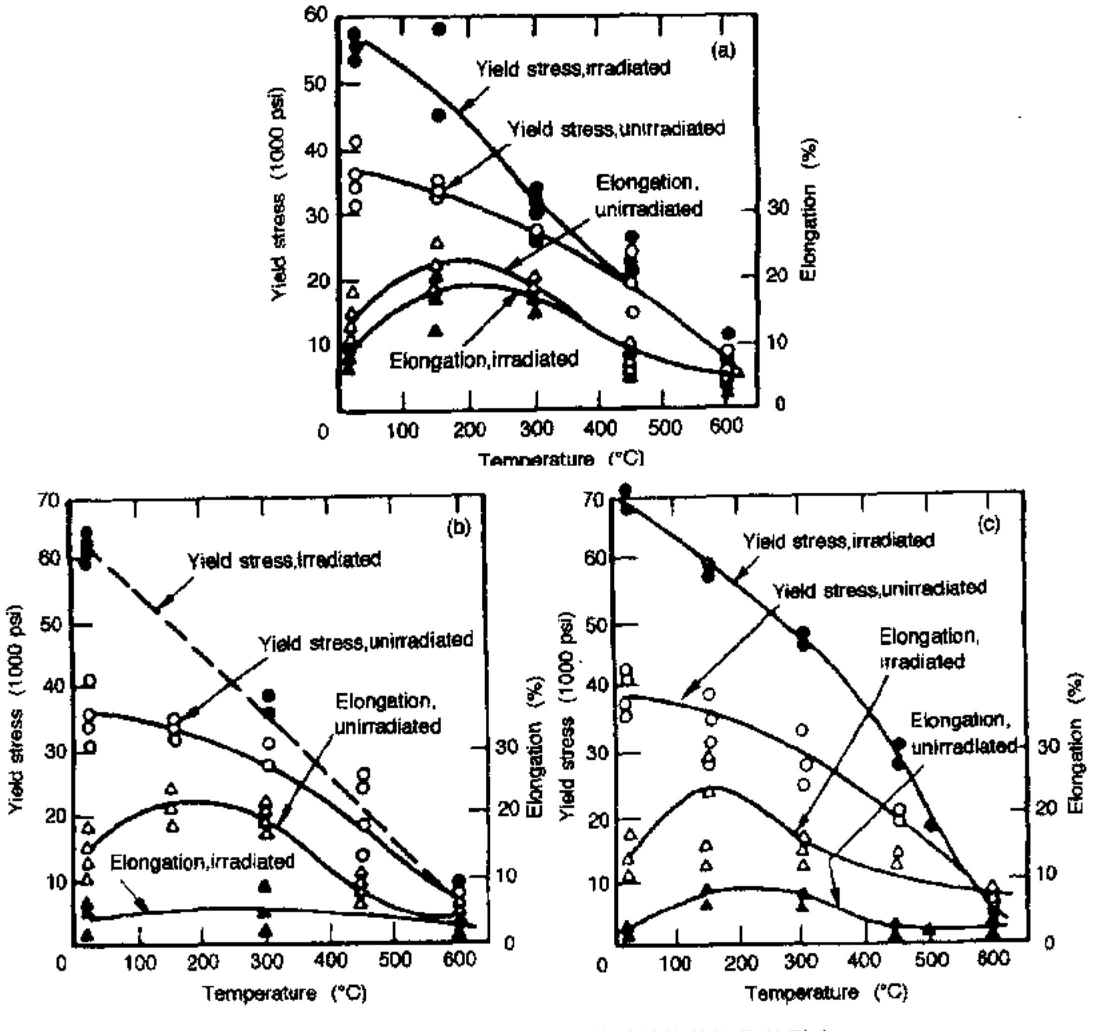


图 10-54 在 350℃下快中子通量对铍拉伸性能的影响

(a)$2\times10^{20}n/cm^2$,(b)$5\times10^{20}n/cm^2$ 和(c)$8\times10^{20}n/cm^2$

减小。图 10-54 更清楚地显示了在 350℃下辐照注量的效果。这些数值显示了强度随注量增加，而塑性随注量减少。

10.3.4 钨

原子序数 Z 大的材料如钨由于在低能离子范围内(<50eV)它们的物理溅射很低也被考虑作为面对等离子体材料。钨的主要问题是物理溅射和辐照效应。

• p. 296 •

10.3.4.1 基本性能

钨是体心立方结构，在固相温度范围内不产生同素异型转变、钨的原子量为 183.85 ($Z=74$)，室温密度为 19250kg/m³，熔点为 3683±20K(ASM，1979)。表 10-15 列出了钨的热膨胀系数(Yih 和 Wang，1979；Petukhov 和 Chekhovskoi，1972；Wilkinson，1969；Tietz 和 Wilson，1965)，热导(ASM，1979；南部研究所，1966)和热容(ASM，1979)。

钨的再结晶温度对应用来说是重要的，采用锻造去应力的钨是因为它比再结晶钨有更好的强度和塑性。一般来说再结晶温度依赖于纯度和材料的热机械历史。根据 Materials Advisory Board(1963)的推荐，再结晶温度是 1 小时内结构有 50%再结晶时的最小温度，硬度减少是从初始加工状态到全部再结晶状态总减少的 2/3，这一值在 1473－1673K 的范围内。

表 10-15 列出了泊松比随温度的变化和多晶钨的弹性模量。表 10-16 列出了钨片和钨棒的拉伸性能，列出数据的温度范围从室温到 2700K 左右，提供了具有锻造的去应力的和再结晶的两种微观结构的 PM 片的数据(南部研究所，1966)。

表 10-15 钨的物理性能

T(K)	热膨胀 (10^{-6}/K)	热导率 [W/(m·K)]	热熔 [J/(kg·K)]	泊松比	弹性模量 (GPa)
300	4.2	170	131	0.280	406
500	4.3	148	138	0.285	398
1000	4.5	122	146	0.288	379
1500	5.0	110	157	0.295	355
2000	5.4	100	172	0.302	329
2500	5.8	92	195		
3000		90	225		

表 10-16 钨的拉伸性能

温度	铸造/消除应力			PM 钨/再结晶退火		
(K)	0.2 YS (MPa)	UTS (MPa)	TE (%)	0.2 YS (MPa)	UTS (MPa)	TE (%)
300	1340	1377	0.7	–	388	0
923	532	564	7	78	322	53
1363	419	443	8	76	256	39
1640	328	386	10	55	187	52
1919	49	124	64	55	131	58
2197	42	89	54	41	79	49
2474	28	49	23	31	60	24
2752	12	19	16	15	30	18

10.3.4.2 物理溅射

图 10-55 显示了钨的物理溅射(Roth 等,1981;Hechtl 等,1981;Wehner,1957)。当离子能量>100eV 时,W→W 的自溅射超过 1,因此钨只能用在能量小于这一水平的聚变系统中。

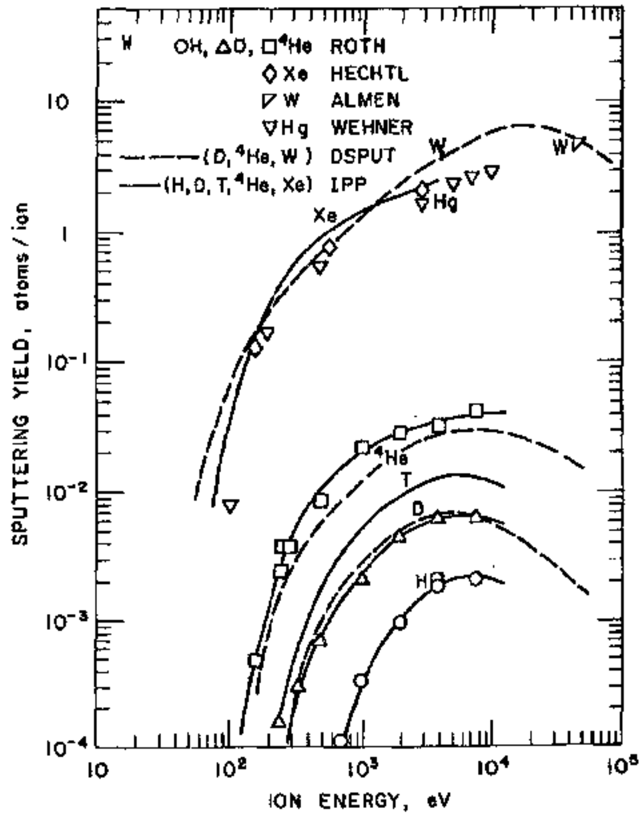


图 10-55 W 靶的正入射溅射产额

10.3.4.3 中子辐照效应

• p. 297 •

钨在反应堆中的应用很有限,因此数据很少。最高通量的数据是 Steichern(1976)报道的在EBR-Ⅱ中~380℃(658K)的辐照结果。片材拉伸样品在 1273K 下作$\frac{1}{2}$小时的去应力退火,晶粒为 5—7μm,辐照到 0.4 和 $0.9\times10^{26}n/m^2$(E>0.1MeV)的注量。辐照后拉伸试验在 295K 到 1200K 下进行,在整个温度段,辐照几乎使拉伸屈服强度翻了一倍。用拉伸塑性(即伸长百分数或断面收缩)所表示的塑脆转变温度从初始的~65℃由于辐照升高到 230℃。

10.4 包层材料

10.4.1 引言

• p. 298 •

聚变堆增殖包层的主要功能是:产生和输运燃料处理过程所需的氚;为产生功率的能

量转换发热和传热。包层等离子体侧与第一壁邻接，背面与屏蔽层邻接，可以为简单的流动的液态金属（如 Li）其中产和输运氚及热，也可以为复杂的陶瓷增殖剂（如 Li_2O）和中子倍增剂（如 Be），传热用的液体（如 H_2O）或气体（如 He）冷却剂，传氚用的载气（如 He）以及分离和容纳各种包层材料用的结构材料（如 316SS 或 HT9）。

为了估价包层设计的性能，需要考虑各种因素。除了通常的经济和安全问题以外，包层的理想特性为氚增殖比大于 1，低活性以减少废物处理的考虑，可靠和容易保养以及屏蔽中子以减少屏蔽壳的负担。与裂变相反，聚变反应堆难以启动和维持。包层的主要问题是系统对冷却不足或关闭后的冷却剂损失事件的反应。从这一安全角度出发，理想的包层应该具有低的反应产物余热，低的残留氚贮存和低的放射性副产品——两者都是放射源项。

• p. 297 •

本节总结了固体增殖陶瓷（Li_2O，Li_4SiO_4，Li_2ZrO_3 和 $LiAl_2O_2$），铍中子倍增剂或液态金属冷却剂/氚增殖剂（Li 和 $Li_{17}Pb_{83}$）的性能。关于固体增殖剂和铍主要集中在热、力学、氚输运、化学稳定性和相容性及放射性稳定行为等性能。详情见 Billone 等（1993）。非金属冷却剂，载气和结构材料的性能只有当其与评价化学相容性，界面热迁移或氚输运有关时才引证。对于液体增殖材料重点是这些材料的热、水力学、化学和电性能。这些性能和聚变应用中所考虑过的其他非增殖液态金属冷却剂（Ga，K，Na 和 $Na_{32}K_{68}$）相比较。尽管关于液态金属冷却剂的考虑不象固体增殖剂/倍增剂材料一样深入，Malang 等（1991）给出了有关液态金属增殖包层关键问题的非常广泛的概念。

• p. 299 •

包层材料性能对包层行为的影响程度取决于包层设计的具体细节和预定的运行模式。例如设计时采用混合增殖剂和铍两种材料以达到产氚和产热的均匀分布时，两者相容性是主要问题。包层材料的热扩散是反应堆在非计划的瞬态和正常运行下的计划脉冲运行模式下的重要参数，在稳态或正常运行下并不重要。与此相同的有氚瞬态输运。下面总结了几种固体增殖概念设计以证明所建议的材料组合和几何范围。在一定程度上设计分析所需的材料性能及其精度（如数量级，2. 10%因子等）依赖于设计本身。该设计过程确是反复的，设计是依据对材料性能的有限知识提出的，设计敏感性研究决定哪 种性能需要更好了解本测量以便使设计者用合理的可信度预测其行为，改善有关数据库的研究和开发正在开展和实施，根据这些研究开发的新发现将修改有关设计。

表 10-17 总结了某些固体增殖剂包层设计中的材料选择。大多数研究包括液态金属冷却剂/增殖剂，水和氦冷却剂，和一种以上的固体增殖剂候选陶瓷等概念设计。因此表 10-17 中所选的例子告诉读者各种材料组合和制造方式。列举的例子不一定反映有关研究中增殖剂设计的最佳选择，但对于 STARFIRE 和 ITER/CDA 例外。

表 10-17 中列举的概念设计例中都采用铍为中子倍增剂和氢（加氕）为氚的清除气。铍的功能从单纯的中子倍增剂到倍增剂和抗热层两者兼有。密度范围从 65%—100%，产品形成有烧结块和小球床。同样铍对固体增殖剂的质量比从 4—20 以实现大于 1 的增殖比。本节中评论的四种固体增殖剂属于候选增殖剂为烧结构形式或小球床形式。基本的几何形状从层状到管状。

表 10-17 几种固体增殖剂概念设计的总结

设计研究	年份	冷却剂	增殖剂	倍增剂	载体	结构材料	参考文献[a]
STARFIRE	1979—1980	H_2O	$LiAlO_2$	Zr_5Pb_3	He	PCA	1
DEMO (U.S.)	1980—1982	H_2O	Li_2O	—	He	PCA	2
BCSS	1982—1984	He	Li_2O	—	He	HT9	3
TPSS	1984—1986	He	Li_2O	Be	He	V-alloy	4
INTOR	1978—1988						
(U.S.)	—	H_2O	$LiAlO_2$	Be	He	316SS	5
(E.C.)	—	He	Li_4SiO_4	Be	He	316SS	5
(JPN.)	-	He	Li_2O	Be	He	316SS	5
ITER/CDA	(1988—1990)						
(U.S.)	—	H_2O	Li_2O	Be	He	316SS	6
(E.C.)		H_2O	$LiAlO_2$	Be	He	316SS	6
(JPN.)	—	H_2O	Li_2O	Be	He	316SS	6
DEMO(E.C.)	Ongoing	He	Li_4SiO_4 (Li_2ZrO_3)	Be	He	steel (manet)	7
ITER/EDA	Ongoing	TBD	TBD	TBD	TBD	TBD	

a 1, Baker et al. (1980); 2, Abdou et al. (1982); 3, D. L. Smith et al. (1984); 4, Baker et al. (1985); 5, Grieger et al. (1988); 6, D. L. Smith et al. (1991 b); 7, Dalle Donne et al. (1991).

• p. 300 •

10.4.2 固体增殖剂/铍的材料性能数据库

在过去的15年中有许多关于固体增殖剂和铍性能的数据库。表10-17总结和评价了结合设计研究的有关数据库。同时Suiter(1983)总结了各种锂陶瓷的物理，晶体，热和化学性能。聚变能源领域材料手册(Davis,1980—1986)，尽管传播有限，但包括了锂陶瓷和铍的物理和热性能的数据和相互关系。Abdou等(1985)也总结了这些材料的力学性能。Billone和Grayhack(1988)集中于力学性能数据库和相互关系。有关技术报告和公开出版物上还有各种部分或全面的评论。然而读者在采用早期的参考时需要注意，因为材料性能的实验数据库和模型在80年代有了相当的改进。又经过了几年才解决了数据库差异和改正错误(如Li_2O的熔点为1705K而不是1705℃)，这些错误由每一个评论离原始工作越来越远而产生和传播。这些问题在1990年2月的ITER关于包层材料数据库的专家会上得以澄清。来自美国，日本和欧共体的代表参加了这次会议，他们是主要实验人员，主要研究所的同行或相关所的密切合作者。三天会议以后，每个专家花了两个月总结了有关材料的实验数据，评价了决定进一步研究和开发的数据库，选择了已证实数据的模型/相关性，以及向设计者分发了最终报告(Noda等，1990)作为未来ITER/CDA设计中采用的相关性标准化工作的一部分。尽管在那时从未正式发表详细报告，D. L. Smith等(1991a)发表了有关总结。Billone等(1993)更新了包层材料数据库并在近期发表了有关文章。

10.4.3 固体增殖剂/铍的材料性能相互关系

Billone等(1993)在小册子上发表了材料性能相互关系。表中包含了材料的基本物理性能，热性能，化学相容性/和包层冷却剂，载气和结构材料的相互作用以及辐照效应。这些基本物理性能，热性能和力学性能是比较明确的。然而总的来说，形成这些相互关系的

数据不象裂变堆有关数据那样广泛。在有些情况下(如 Li_2O 的杨氏模量)只有室温数据。其他温度下的外推是基于各种陶瓷的总趋势。在另外情况下(如 Be 的弯曲强度)只有 100%密度的数据,其他孔隙度下的外推是根据各种陶瓷和金属的趋势。这种性能的辐照效应数据非常有限。10.4.4 节包括了这些材料数据库的评论。10.4.5 节列出了增殖剂/铍的性能比较。

• p.301 •

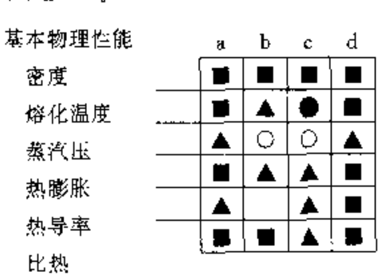
对于有些辐照效应(如氚居留/释放,氦居留/释放和氦致肿胀)需要更详略的模型及其有效性来预测其行为。同样还有烧结陶瓷和 Be 的数据及相互关系。这些数据在更详细的模型中用于预测堆积床中的行为(如热行为)。10.4.6 节中包括了这些较复杂现象的模型的讨论。

10.4.4 固体增殖剂/铍的数据库评论

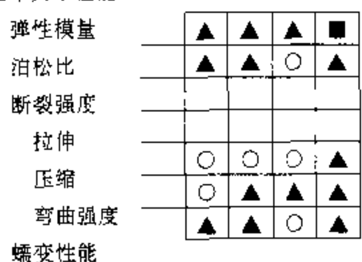
表 10-18 增殖剂陶瓷数据库的评估。陶瓷增殖剂的性能根据基本物理性能,基本力学性能,化学稳定性/相容性,氚溶解度/输运和辐照效应来分组的。

表 10-18 固体增殖剂材料数据库评估

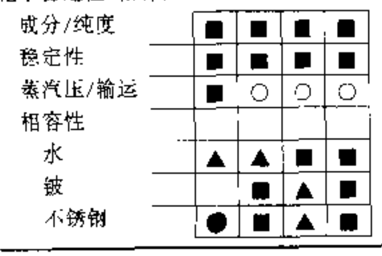
(a) Li_2O
(b) Li_4SiO_4
(c) Li_2ZrO_3
(d) $LiAlO_2$



基本物理性能	a	b	c	d
密度	■	■	■	■
熔化温度	■	▲	●	■
蒸汽压	▲	○	○	▲
热膨胀	■	▲	▲	■
热导率	▲		▲	■
比热	■	■	▲	■



基本力学性能	a	b	c	d
弹性模量	▲	▲	▲	■
泊松比	▲	▲	○	▲
断裂强度				
拉伸				
压缩	○	○	○	▲
弯曲强度	○	▲	▲	▲
蠕变性能	▲	▲	○	▲



化学稳定性/相容性	a	b	c	d
成分/纯度	■	■	■	■
稳定性	■	■	■	■
蒸汽压/输运	■	○	○	○
相容性				
水	▲	▲	■	■
铍		■	▲	■
不锈钢	●	■	▲	■

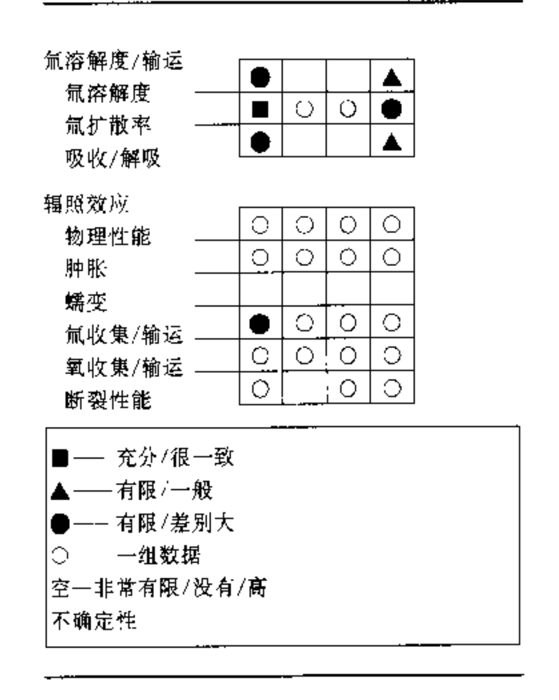
• p.302 •

关于陶瓷增殖剂的基本性能,Li_2O 和 $LiAlO_2$ 的数据库被认为是相当完整的。关于 Li_4SiO_4 和 Li_2ZrO_3 蒸汽压的公开资料表明只有一些有限的数据。这一情况表明这一领域需要更多的工作去开发这些陶瓷蒸汽压的可靠数据库。关于 Li_2ZrO_3 熔点和 Li_4SiO_4 热导率的固体资料反映出这样一个事实,新的数据和先前的数据有较大的差别。在这样的情况下第三组数据集可用于解决相互冲突的结果。然而对于 $LiAlO_2$ 的情况,近期的各种数据表明热导比以前报道的数值要高。因此这完成了一个封闭的矩形意味着合适的数据库和良好的一致性。

总的说来力学性能的数据库比其他性能的数据库更有限。建立相互关系的变量有孔隙率和晶粒,温度和快中子通量/燃耗。关于未辐照的 $LiAlO_2$ 的力学性能有比较完整的数据库。在有关 Li_2O 的压缩和屈服强度,Li_4SiO_4 的压缩强度和 Li_2ZrO_3 的压缩强度和蠕变性能等方面还需要更多的数据。力学性能在决定增殖材料在各种热和肿胀应变下是否开裂和相互接触时增殖材料对包壳的作用力有多大方面是十分重要的。

化学稳定性/相容性对于建立温度极限

续表 10-18



氚溶解度/输运				
氚溶解度	●			▲
氚扩散率	■	○	○	●
吸收/解吸	●			▲
辐照效应				
物理性能	○	○	○	○
肿胀	○	○	○	○
蠕变				
氚收集/输运	●	○	○	○
氧收集/输运	○	○	○	○
断裂性能	○		○	○

■—— 充分/很一致
▲——有限/一般
●—— 有限/差别大
○　　一组数据
空—非常有限/没有/高不确定性

和最佳清洗气体成分和杂质控制十分重要。Li_2O 在蒸汽压和蒸汽输运方面受到了最多的重视。计算表明蒸汽输运在三元系中小得多。然而还需要进一步数据来证实对三元陶瓷的这些预测。关于增殖剂与 Be 的相容性，还需要 Li_2O/Be 的基本数据，尤其是有些设计已在小球床中将这两种材料混合在一起。增殖剂/不锈钢(SS)的数据库已很完整。关于 Li_2O/SS 的最近资料表明反应要比早期研究资料显示的速率要慢，而且反应速率依赖于 Li_2O 的纯度。这一观察还需要得到第三者研究的证实。

• p. 302 •

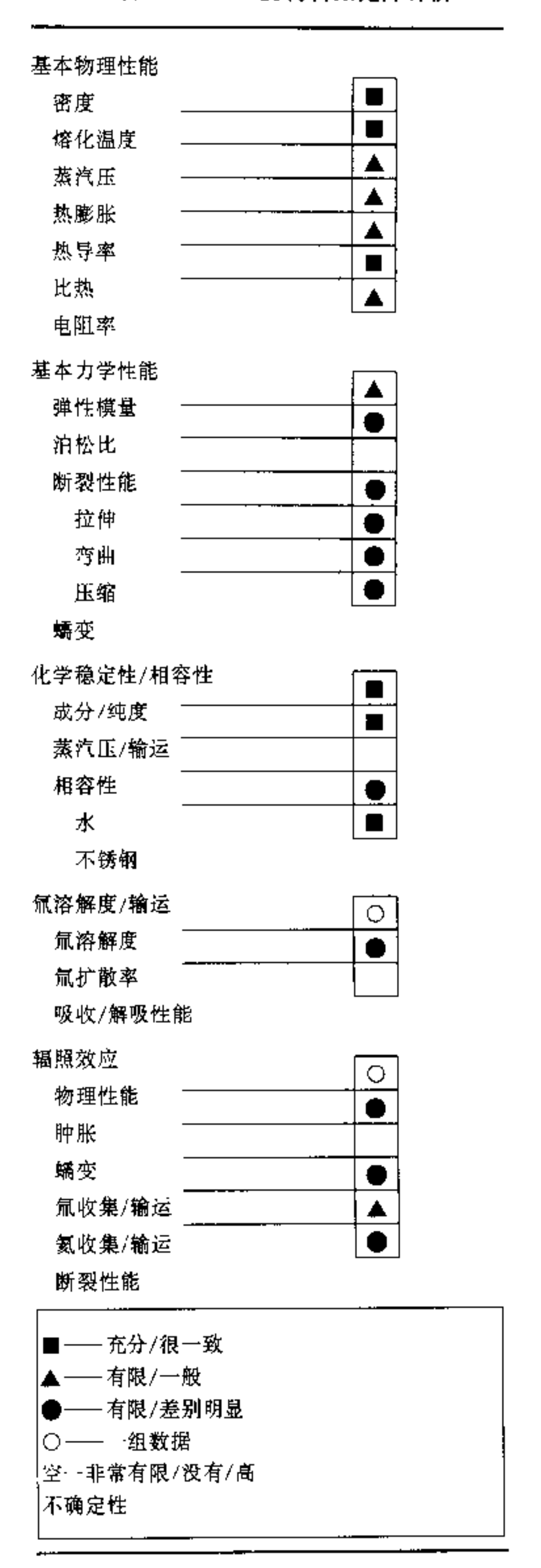
Li_2O 的氚溶解度和输运已得到十分详细的研究，这是各种单晶氚扩散得到研究的唯一一种增殖材料。关于 Li_2O/H_2O 的溶解数据很好也很一致，但关于 Li_2O/H_2 的溶解数据很分散而且对测量技术，湿度杂质控制和制造方式(粉末和单晶比较)等因素敏感。因此表中的实心圆表示 Li_2O 中还原形态的氢同位素。从 LiOH 和 Li_2O 中释放的湿度的解析/分解数据有 10 倍的分散，主要原因是测量技术的差别(如质谱氚计数)。关于 Li_2O/H_2 和 Li_2O/H_2O 两者的吸附和溶解度需要更可靠的确定。另一方面关于 $LiAlO_2/H_2O$ 的溶解度，吸附和解吸已很好地测量，但对于 $LiAlO_2/H_2$ 还不行。关于 Li_4SiO_4 和 Li_2ZrO_3 陶瓷的这种机理了解得还不够。

• p. 303 •

辐照对物理和力学性能，肿胀和氚输运在预期的快中子注量和燃耗范围内的影响了解得还不够。大部分的数据来自于 FUBR-IA(Holleburg，1987)样品的辐照后分析。尽管这是很好的实验，应当指出这是一个密封容器的实验，湿度控制可能有问题，而这对结果有影响。已经开展了类似条件下增殖材料的一些低燃耗实验(如 MOZART，EXOTIC)。这些实验有利于对具体实验条件下增殖剂的氚输运，氚居留行为及其引伸参数(如氚居留时间)等进行比较。然而总的结果本身并不足以外推到设计产氚速率和载气成分及速率。一般情况下的例外是 Li_2O、它的单晶氚扩散作为中子注量的函数已经得到确定。Billone 等(1992)总结了这些结果。最近轻微辐照的 $LiAlO_2$ 单晶扩散也已得到确定(Kopasz 等，1993)，然而这实验的速率控制机理是表面解析因此从这实验中推导出的扩散系数的不确定性较大。

表 10-19 包括了 Be 的数据库的平等评价。Be 的基本物理性能已得到很好的认识。热导随孔隙率的增加而减少已确定，然而数据库中仍有一些不足(如 $54\%<\rho<100\%$ 密度的 Be 随温度的变化，以及 $54\%\leqslant\rho\leqslant70\%$ 密度的 Be 随孔隙率的变化)。

表 10-19 Be 的材料数据库评价



项目	评价
基本物理性能	
密度	■
熔化温度	■
蒸汽压	▲
热膨胀	▲
热导率	▲
比热	■
电阻率	▲
基本力学性能	
弹性模量	▲
泊松比	●
断裂性能	
拉伸	●
弯曲	●
压缩	●
蠕变	●
化学稳定性/相容性	
成分/纯度	■
蒸汽压/输运	■
相容性	
水	●
不锈钢	■
氚溶解度/输运	
氚溶解度	○
氚扩散率	●
吸收/解吸性能	
辐照效应	
物理性能	○
肿胀	●
蠕变	
氚收集/输运	●
氦收集/输运	▲
断裂性能	●

■——充分/很一致
▲——有限/一般
●——有限/差别明显
○——一组数据
空——非常有限/没有/高不确定性

铍的力学性能对微观结构参数(如晶粒和孔隙率)和杂质含量(如 BeO)敏感,这些因素随制造工艺而变化。一些人试图从包括未尝接受的方式(如电弧铸造)制备出的各种材料的广泛的数据中,分析现有资料找出预期制造方式的性能(如冷等静压/烧结)。在预期的制造方法中还需要更多的力学性能。和增殖陶瓷一样,Be 不是结构部件。然而从传热的角度出发了解在什么样的热膨胀和肿胀应力下 Be 会开裂和 Be/钢的相互作用如何是十分重要的。

· p. 304 ·

非辐照条件下的 Be 和不锈钢的相容性已很好了解。Be 和湿气的相容性在 600℃下非常好。由于 BeO 薄层的形成反应非常慢。还需要 600℃以上反应较大的数据。最近的研究(Sinolik 等,1992)表明在 600℃下多孔 Be 和蒸汽之间的严重反应。

氚在 Be 中的输运溶解度/捕获了解得还不够。表 10-20(Billone 等,1993)总结了决定氚居留/释放随制造孔隙度、温度和 He 含量而变化的辐照后退火研究结果。现有数据库对于评价过热事件(如停堆后冷却剂损失下的衰变热)氚释放十分有用,然而没有关于释放温度下产氚的在线氚释放数据。

· p. 305 ·

辐照对 Be 物理性能影响的现有数据很有限。研究(Dienes 和 Damask,1961)表明在室温以上辐照对 Be 的热导没有影响。然而 He 致肿胀和预制孔隙率一样降低热导。通过减小作为 He 肿胀函数的孔隙率修正因子来考虑入堆对热导的影响已经足够了。没有发现 Be 基体的热导降低。在低温反应堆(如 ATR 和 BR-2)和中温反应堆(EBR-Ⅱ)的各种位置测定了一定温度下 He 致肿胀作为快中子($E>1$MeV)注量和时间的函数。这些样品在中温和高温下的辐照后退火时间为 1h 到 24h,然而大多数关系用中子注量来描述。对于聚变堆与试验堆有完全不同的中子谱有必要用 He 含量来重新描述相互关系。不巧的是,这意味着很高的不确定度,

因为在 ATR 和 BR-2 堆中的转换因子在 2200 到 6000appm(He)/10^{22}n(E>1MeV)/cm^2 快中子注量的范围内。同时没有多孔 Be 的肿胀数据。这一领域需要更多的研究提供可靠的设计分析数据。最后还需要确定断裂和蠕变作为设计参数范围内 He 含量和温度的函数。特别是辐照蠕变将释放局部的肿胀应力和 Be/钢接触应力，还需要进一步确定。

表 10-20 ITER 研究中氚和氦在辐照后 Be 中的居留数据总结

初始密度 (% TD)	通量 (10^{22}n(E>1 MeV)/cm^2)	辐照温度 T. (℃)	氚 (appm)	氦 (appm)	退火 T (℃)	退火 t (h)	残留氚 I/I_0(%)
100	5.0±0.3	~75	2530	26 100	300	20 114	99.99
					400	142−170	99.75
					500	99−669	99.4
					600	148−202	10
					700	17	—
99.6	0.26	~75	71.8	872	300	355	99.905
					400	307	99.15
					500	365	96.7
					600	381	90.3
					700	319	73.5
					750	24	71.6
					800	24	66.8
					850	24	57.6
					900	24	3.5
80.9	0.26	~75	55.3	733	300	386	96.8
					400	335	62.0
					500	318	11.0
					600	435	1.0

10.4.5 固体增殖剂和 Be 的性能比较

和前面讨论的一样，陶瓷增殖剂的功能有：1)从中子/锂反应中产氚并有效地释放到清洗气流中；2)产生热能并传导到包层冷却剂中；3)屏蔽中子。在增殖剂的设计评价中，锂原子密度，氚居留/释放特性，和热传导是基本的参数。包层中铍的主要功能是通过(n，2n)反应倍增中子。同时 Be 也产氚和热。在有些设计中 Be 也作为冷却剂和增殖剂之间的热障。因此在这样的情况下 Be 的热导性能更重要。

表 10-21 总结了陶瓷材料的某些性能。相继的表(表 10-22)总结了 Be 的某些类似性能。^{6}Li 的密度对于氚增殖很重要。这一意义上说氧化物比三元化合物更优越。通常 Li_2O 是没有放大剂下 TBR>1 的唯一陶瓷增殖剂。然而大多数设计中采用大量的 Be 和高^{6}Li 丰度提高 TBR 以容许可能的不确度性，氚损失和部分第一壁包层。在这样的条件下^{6}Li 的密度不重要。从事故分析的角度出发高熔点十分重要。这一点出发两种三元化合物(Li_2ZrO_3 和 $LiAlO_2$)很优越。然而它们的热导和热扩散比 Li_2O 低。因此从正常工况(稳态或脉冲)的综合热行为出发，Li_2O 比三元系更优越，其次是 $LiAlO_2$。Li_2O 和 $LiAlO_2$ 的热导和热扩散明显优于硅酸和锆酸三元化学物。图 10-56 和 10-57 也说明了这一点。这两图比较了陶瓷和钢及 Be 热扩散在脉冲运行下特别重要。为了最佳氚释放，需要增殖剂较快地热起来。具有较慢的包层热响应时间的增殖剂在燃烧期间可能达不到这些温度。

表 10-21 候选增殖剂性能。密度为 80%，晶粒为 10μm，^{6}Li 丰度为 90%。括号中的数值为数据库推算

性能	Li_2O	Li_4SiO_4		Li_2ZrO_3	$LiAlO_2$
室温密度 (g/cm^3)		1.529	1.862	3.287	2.065
Li-6 密度 (g/cm^3)		0.587	0.346	0.235	0.172
$T_{熔点}$(℃)		1432	1255	1695	1750
在 600℃时热导率[W/(m·K)]		3.58	0.82	1.42	2.83
在 600℃时热扩散率 (mm^2/s)		0.908	0.213	0.460	0.890
在 600℃热膨胀率 (%)		1.50	1.41	0.57	0.62
杨氏模量 (GPa)	RT	70.0	56.3	89.8	75.3
	600℃	(60.7)	(18.2)	(77.3)	70.5
泊松比	RT	0.19	0.24	0.2	0.22
	600℃	(0.19)	(0.24)	(0.2)	(0.22)
压缩强度 (MPa)	RT	65.8	253	107	86.2
	600℃	(28.4)	(—)	(—)	39.6
弯曲强度 (MPa)	RT	50.1	36.8	29.1	16.7
	600℃	(21.6)	(—)	(28.2)	7.7
蠕变速率 [μm/(m·s)](800℃,20MPa)		2.39	0.184	(≪1)	(5.9×10^{-4})
在 Li 燃耗为 3at%的肿胀(vol%)					
	500℃	−2.8	1.1	0.4	0.2
	700℃	7.0	1.4	0.7	0.6
	900℃	6.0	2.0	1.1	0.4
氚滞留一天时间的 T_{min}(℃)		325	388	319	469[a]

a成细粒材料 (0.5 μm)。

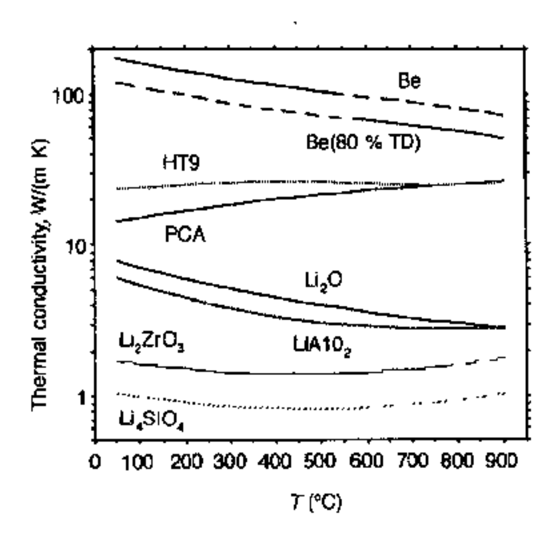


图 10-56 80%密度的固体增殖剂的热导

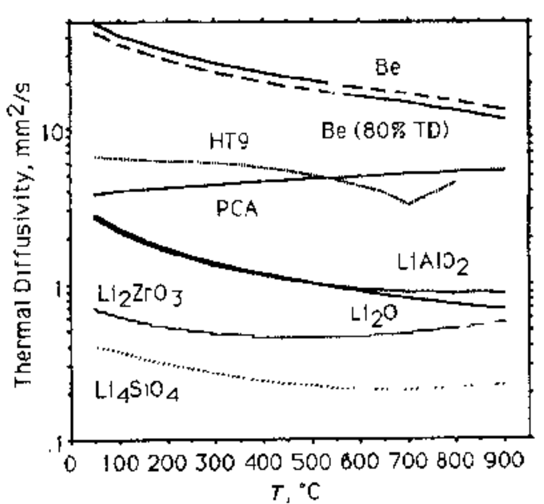


图 10-57 80%密度的固体增殖剂的热扩散

热膨胀和堆内体积变化，还有相变体积变化对于包层的整体寿命特别重要。通常从设计的观点出发，希望这些数值越小越好。尽管固态相变的体积变化不是问题，表 10-21 显示了热膨胀和堆内 He 致肿胀是重要的问题。两种三元化合物（锆酸和铝酸）具有较低的热和堆内体移变化。图 10-58 比较了陶瓷和 Be，HT-9（铁素-马氏体 Fe-Cr 合金）和 PCA（基本候选合金，减少空洞肿胀的 Ti 改性 316 材料）的热膨胀比较。然而 Li_2O 的膨胀可能被较高的蠕变速率补偿，这可能减轻增殖剂/金属机械作用。表 10-21 和 10-22 以及图 10-59—10-61总结了各种力学性能。图中的虚线部分表示根据数据库对温度或孔隙率的外推。

· p. 307 ·

表 10-22 Be 密度为 80%和 20μm 晶粒度的性能(括号中的数据表示根据数据的推导值)

性能	数据	孔隙数据 (P)
RT 密度 (g/cm^3)	1.48	$(1-P)$
熔点 T_{melt}(℃)	1283	
热导率 [W/(m·K)]		$(1-P)(1+3.7P^2)^{-1}$
200℃	99.9	
400℃	80.4	
热膨胀 (%)		
200℃	0.231	
400℃	0.555	
杨氏模量 (GPa)	$\exp(-3.5P)$	
RT	147	
400℃	(137)	
泊松比		
RT	0.07±0.06	
400℃	(0.07±0.06)	
压缩强度 (MPa)		$\exp(-5.0P)$
RT	128	
400℃	97	
弯曲强度 (MPa)		$\exp(-5.0P)$
RT	(199)	
400℃	(151)	
拉伸强度 (MPa)		$\exp(-5.0P)$
RT	128	
400℃	97	
辐照韧性 (%)		$P>0.1$
RT	0.5	
400℃	7.5	
热蠕变速率 [μm/(m·s)]在 20 MPa		$(1-P^{2.3})^{-3.4}$
400℃	(2.73×10^{-12})	
600℃	(1.90×10^{-8})	
在 20 MPa 和 5 dpa/y 下辐照蠕变速率[μm/(m·s)]	(1.01×10^{-5})	$(1-P^{2.3})^{-1}$
含 He 14000appm 时的肿胀(vol%)		
RT	1.61	
400℃	2.51	

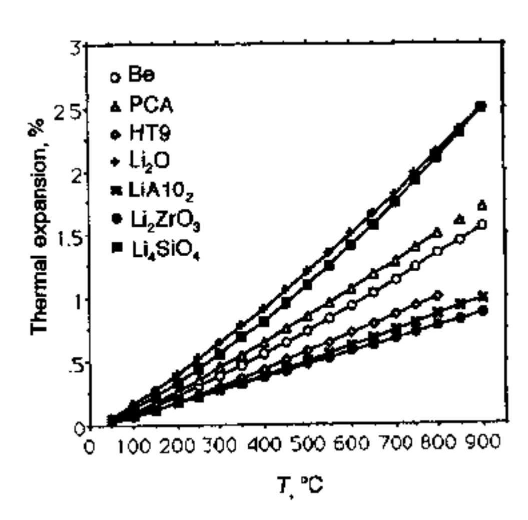


图 10-58 固体增殖剂和包层材料的热膨胀

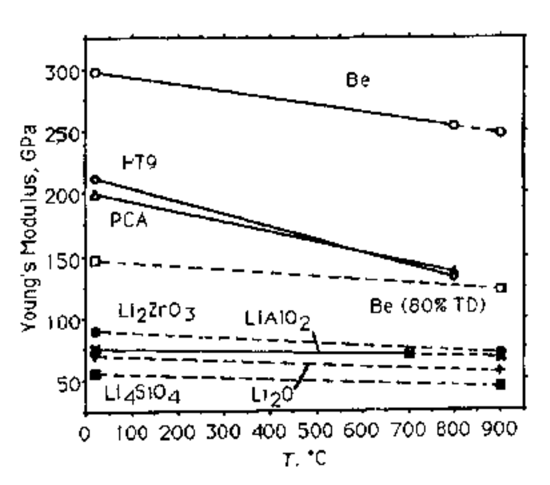


图 10-59 80%密度的固体增殖剂的杨氏模量

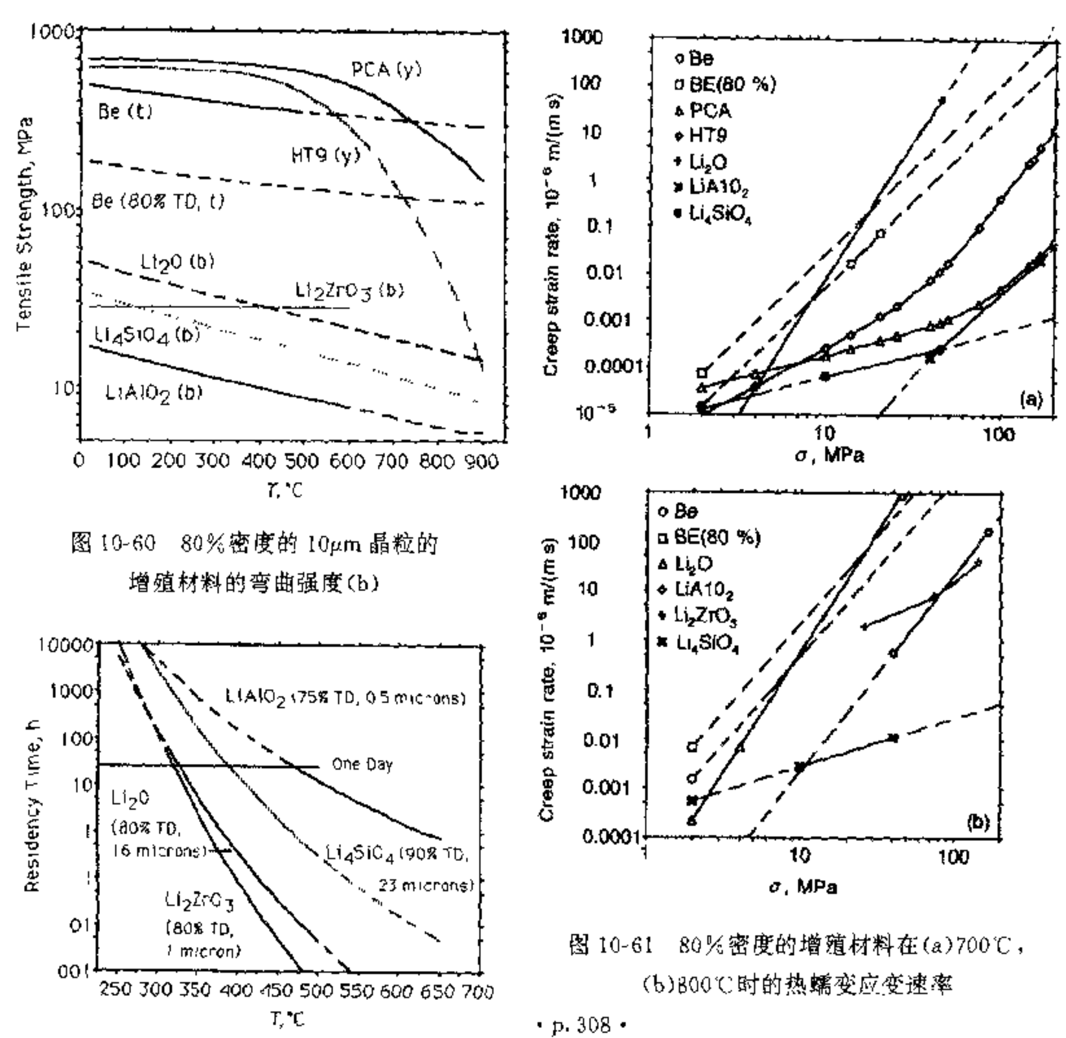


图 10-60　80%密度的 10μm 晶粒的增殖材料的弯曲强度(b)

图 10-61　80%密度的增殖材料在(a)700℃，(b)800℃时的热蠕变应变速率

• p. 308 •

图 10-62　固体增殖剂氚居留时间比较

增殖剂比较表中的最后一项是氚居留时间对于设计者来说这是很方便的但也是最难以理解的。居留时间定义为氚从产生到释放所花的平均时间。它的根据是简单的扩散/解吸模型:居留时间(τ)和氚贮存(I)在稳态产氚速率($\dot{G}$)下的关系为:$I=\tau\dot{C}$。因此对于一天的居留时间,稳态贮存相当于一天的产氚量。对于 ITER 这样的实验堆产氚速率为 100g/天,而对于 STARFIRE 这样的商业堆为 1kg/天。表 10-21 中包括了居留时间为一天的最低温度。对于更高的温度(见图 10-62),居留时间及氚储存将会较小。从设计的角度低的最小温度(T_{min})更理想,氧化物和氧化锆由于能减小氚居留比氧化硅和氧化铝更优越。表中的数据只在相对意义上有效,它们根据堆内最佳微观结构和一定化学条件下的载气试验中短时间内的氚释放数据分析而得。从实验氚释放速率和理论氚产生速率中扣除保留的氚涉及到两个相近的不确定数量的相减。10.4.6 节更详细地讨论了这一问题。

• p. 310 •

有些值得重视的事项没有在表 10-21 和 10-22 中列出。在对比范围内,氧化锂在中子,热和氚输运方面是最好的增殖剂候选陶瓷。然而 Li_2O 比其它陶瓷更易吸湿,需要在制造、组装和运行时仔细控制温度。图 10-63 显示了 LiOH 第二相形成的临界温度和湿气

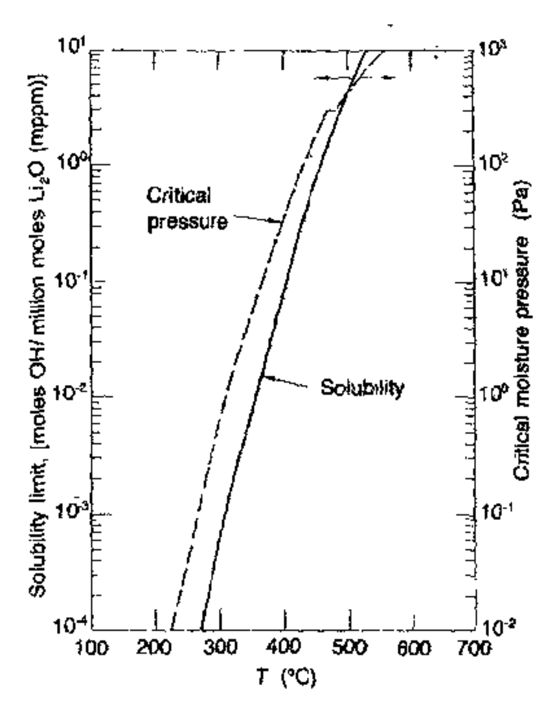


图 10-63 Li_2O 中的氢氧化物溶解极限和临界湿气压

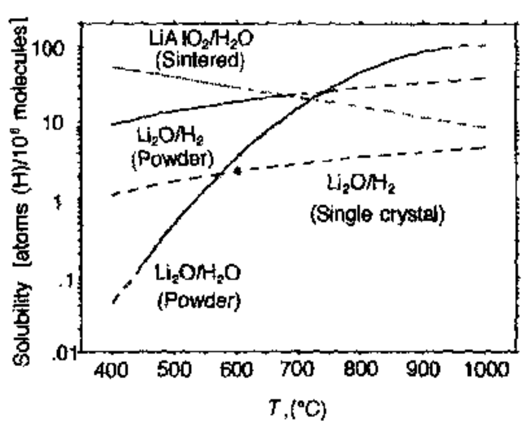


图 10-64 Li_2O 和 $LiAlO_2$ 在 10Pa 气压下的 H 同位素溶解度

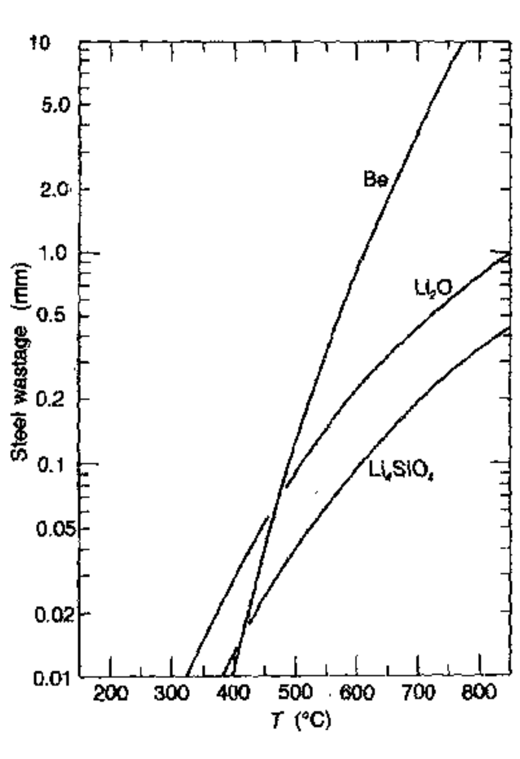


图 10-65 废物相关性外推到 ITER 的 $3MWY/m^2$ 寿命时的情况(3.792 满功率)

压。例如在 400℃,34Pa 的湿度足够沉淀出 LiOH,这是易挥发的,腐蚀性的和低熔点(471℃)的化合物。图 10-64 更直接地显示了氧化锂的最高湿气溶解度及有关陶瓷在高温的氚居留。根据热力学计算研究了氧化锂中 LiOH 气体在高温的质量输运,这表现出最高的质量输运速率。同时氧化锂与钢的相互作用也最大,虽然不像 Be/钢的作用那样大(图 10-65)。最后关于氧化锂和 Be 的混合的可能性,与二元陶瓷相比这一结合最不相容。因此尽管氧化锂在中子,热输运和氚输运方面有吸引力,但它比任何其它增殖剂更需要控制温度。

10.4.6 固体增殖剂模型/铍性能

前面主要讨论了烧结陶瓷增殖剂和铍的性能数据库和相互关系。在一些情况下材料的状态(如密堆库)和有关现象(如界面传热,Be 肿胀/蠕变,氚居留/释放)太复杂,而不能通过简单关系进行适当描述。在 ITER/CDA 的早期工作中认识到这一点,提出一些模型以便促进这一领域的设计计算。下面以热性能、力学性能氚居留/释放,以及氢致肿胀模型为标题概述了这些模型。

10.4.6.1 热性能模型

Hall 和 Martin(1981)模型可用于相同尺寸和堆积份额在 $0.524 \leqslant P_f \leqslant 0.635$ 范围内的球形或卵石床的有效热导率

$$k_{eff} = \frac{P_f}{0.524}\left\{\frac{(\pi/2)(1-\lambda)}{\delta(1-\lambda)-1} - \frac{(\pi/2)(1+m)}{[\delta(1-\lambda)-1]^2} \ln\left[\frac{\delta(1+\lambda_m)+m}{(1+\delta\lambda)(1+m)}\right] + (1-\pi/4)(1+\lambda)\right\}k_g \tag{10-9}$$

式中,k_g 是 He 的热导率

$$k_g = 3.366 \times 10^{-3} T^{0.668} \mathrm{W/(mK)} \tag{10-9a}$$

T 是温度(K)

$$\delta = k_g / k_b \tag{10-9b}$$

k_b 是卵石材料的热导率

· p. 311 ·

$$m = 2g/D_p = 3.0833 \times 10^{-4} T^{1.168}/(D_g D_p) \tag{10-9c}$$

P_g 是 He 压强(MPa)和 D_p 是颗粒直径(mm)

$$\lambda = 4.4919786 \times 10^{-11} T^{2.352} D_p \tag{10-9d}$$

Hall 和 Martin 提出的(10-9)方程适用于堆积份额在 0.524 时球形的理想立方堆积方阵。立方堆积的理论极限为 0.74,所以可获得较大的堆积份额。实际上管中的球形堆积份额限于～0.635。球直径(D_p)与床厚度的比是决定所能达到的堆积份额的重要参数。在 Hall 和 Martin 的模型中采用相关因素($P_f/0.524$),以便在 $0.524 \leqslant P_f \leqslant 0.635$ 范围内外推。同时根据敏感性研究和数据对照,辐射项(入项)只能应用于 $D_p \leqslant 1000\mu m$(1mm)时,因为当 $D_p > 1000\mu m$ 时辐射项能大大增加 k_{eff}。

可以用大颗粒(D_p)和小颗粒(d_p)的两者混合物达到大于 0.635 的堆积份额。理想情况下可达到 0.87 的堆积份额。然而较实际的范围是～0.80～0.85。根据比 Hall 和 Martin 模型更复杂的模型的敏感性研究,从堆积份额～0.52 的单一颗粒直径床到堆积份额～0.82 的双颗粒直径床的有效导热系数增加 1 倍。因此对于双颗粒情况在设计分析计算中 $P_f/0.524$ 值取 2。

在表 10-23 中,Hall 和 Martin 模型计算结果与 Li_2O,Li_4SiO_4 和 Li_2ZrO_3 堆积床的有效热导数据进行了比较。模型预测值平均低 10%左右。这个差别远比床热导数据和卵石本身热导基本数据的不确定度小。因此该模型对单一尺寸低导热系数颗粒堆积床的设计分析是合适的。Donne 和 Sordon(1990)介绍了更详细的模型。

· p. 312 ·

在不锈钢包壳和烧结陶瓷增殖剂和 Be 的界面,传热系数模型与裂变堆材料中开发和采用的模型相同。它包括气体传导项,并与热气间隙(G),rms 粗糙度(r)和跳跃距离(g),固体-固体传导项,以及辐射传导项有关

$$h = \frac{k_g}{(r_1+r_2)+(g_1+g_2)+G} + \frac{2k_1k_2}{k_1+k_2}\frac{1}{Ar_{12}^{\frac{1}{2}}}\frac{P_{12}}{H_S} + \left[\sigma\Big/\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon_2}-1\right)\right](T_1^2+T_2^2)(T_1+T_2) \tag{10-10}$$

表 10-23 Hall 和 Martin 模型与 Li_2O,Li_4SiO_4 和 Li_2ZrO_3 的单一尺寸堆积床的有效热导的数据比较

卵石床	堆积份额(%)	颗粒直径(μm)	颗粒孔隙度(%)	气体压力(MPa)	T(℃)	k_{eff}[W/(m·K)]		注
						Data	Model	
Li_2O/He	55.13	5000	25	0.1014	263	1.10±0.2	0.905	a
					350	1.13±0.2	0.977	
					140	1.20±0.2	1.020	
					525	1.14±0.11	1.061	
					613	1.13±0.06	1.105	
Li_4SiO_4/He	62	500	6.7	0.1014	52	0.736	0.592	b
					132	0.825	0.656	
					150	0.795	0.671	
					192	0.826	0.704	
					219	0.853	0.726	
					307	0.877	0.796	
					333	0.904	0.817	
Li_2ZrO_3/He	62	1200 (±100)	20	0.1014	75	0.67	0.584	c
					165	0.68	0.630	
					240	0.72	0.667	
					300	0.75	0.698	
					360	0.78	0.730	
					415	0.79	0.762	
					435	0.82	0.774	
					475	0.82	0.778	
					500	0.85	0.818	

a Yoshida (1990); b Dalle Donne and Sordon (1990); c Sullivan et al. (1991).

其中

k_g=He 导热系数[方程(10-9a)]

r_1=钢的均方根 rms 粗糙度(m)

r_2=增殖剂或 Be 的 rms 粗糙度(m)

$$=(1+110P)\times10^{-6} \qquad (10\text{-}10a)$$

P=增殖剂或 Be 的孔隙率体积份额

$$(g_1+g_2)=4.625\times10^{-11}T_g^{1.168}\left(\frac{1}{a_1}+\frac{1}{a_2}\right)\Big/P_g(\text{cm}) \qquad (10\text{-}10b)$$

P_g=He 压强(MPa)

a_1=钢的容纳系数(0.12)

a_2=陶瓷增殖剂(0.2)或 Be(0.145)的容纳系数

G=热间隙(m)

· p. 313 ·

k_1=钢的导热系数[W/(m·K)]

$$=12.7[1+1.36587\times10^{-3}(T-255.4)-4.69725\times10^{-8}(T-255.4)^2+2.765813\times10^{-13}(T-255.4)^3] \qquad (10\text{-}10c)$$

k_2=100%致密度的增殖剂或倍增剂的导热系数

$A=0.05\text{m}^{\frac{1}{2}}$

ε_1＝钢的热辐射率(0.9)

ε_2＝陶瓷增殖剂(0.8)或Be(0.6)的热辐射率

σ＝斯特藩-玻尔兹曼常量[$5.67\times10^{-8}\mathrm{W/(m^2\cdot K^4)}$]

T_1＝钢表面温度(K)

T_2＝增殖剂或Be表面温度(K)

$T_g=(T_1+T_2)/2$＝间隙的平均温度(K)

P_{12}＝接触压强(MPa)

$r_{12}=[(r_1^2+r_2^2)/2]^{\frac{1}{2}}$ (m)

H_s＝较软材料(钢)的硬度(MPa)

$$=2.25\times10^3(1-7.94\times10^{-4}T_1) \qquad (10\text{-}10d)$$

表10-24显示了从方程(10-10)得到的Be/钢界面典型的间隙热导值与热气间隙,气压和温度的函数关系。

表10-24 Be/钢样品的导热系数的计算值与Be孔隙率,He压强,热间隙尺寸和间隙温度的函数关系

孔隙度	He压力	间隙温度	$h[\mathrm{W/(m^2\cdot K)}]$		
P	P_g(MPa)	T(℃)	热间隙尺寸 G=0μm	40μm	80μm
0.15	0.1014	100	6892	2684	1666
		200	7425	3041	1912
		300	7788	3342	2128
		400	8033	3599	2319
		500	8193	3818	2489
	0.0507	100	5407	2424	1562
		200	5569	2676	1761
		300	5624	2869	1925
		400	5617	3017	2063
		500	5573	3132	2179
0.35	0.1014	100	3700	2009	1379
		200	4141	2296	1588
		300	4498	2544	1773
		400	4788	2760	1939
		500	5026	2951	2089
	0.0507	100	3225	1860	1307
		200	3492	2081	1482
		300	3680	2260	1630
		400	3810	2405	1757
		500	3901	2524	1866

• p. 314 •

在球床或卵石床情况下,已有关于包在不锈钢盒中高热导率和低热导率小球的壁传热系数的模型和数据(Dalle Donne和Sordon,1990)。模型参数和原始数据的不确定度很高。特别是直接测量壁传热系数很困难。设计分析方法采用数据库中的h/k_{eff}比值。例如当直径为0.5mm的Li_4SiO_4颗粒,堆积份额为62%时,比值为$2700\pm2300\mathrm{m^{-1}}$。当He压在0.05—0.10MPa时,对于等效$Li_2O$单尺寸床这相当于壁传热系数为$\sim3100\mathrm{W/(m^2\cdot}$

K)；对于 Li_2O 双颗粒床为～5700W/(cm^2·K)。对于 Li_2O 球床在 1600～3100W/(m^2·K)的较低传热系数范围内，进行了设计敏感性研究，分析中作了附加的保守条件。

Be 卵石床传热系数至少与 Li_2O 床的相同，但不高于烧结 Be/钢良好接触时界面的传热系数。因此推荐数值在 3100W/(m^2·K)和表 10-24 列出的数值之间。

10.4.6.2 力学性能模型

对包层部件作结构分析所需的一些信息列在 Billone 等(1993)的表格中。然而除 Be 以外，不管是 He 致肿胀模型还是堆内蠕变模型都不能用于陶瓷增殖剂。为了完成力学分析还需要一些基本规律。下面介绍了 Be 的单轴基本规律，作为例子说明还需要什么。同时还给出了样品计算。

用 ε 表示总应变，它包含弹性应变(ε_e)，热膨胀应变(ε_{th})，肿胀应变(ε_s)和蠕变应变(ε_c)

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_{th} + \varepsilon_s + \varepsilon_c \tag{10-11}$$

更完整的关系还应包括与时间无关的塑性变形项，但是目前的讨论不考虑这项，因为这些是相当脆性的材料。弹性项是简单的单轴应力(δ)除以杨氏模量(E)。热膨胀项等于平均热膨胀系数(α_m)乘以($T-T_f$)，这里 T_f 是参考温度。肿胀应变[$\varepsilon_s=\Delta V/(3V_0)$相对单位]和热蠕变应变($\varepsilon_c^{th}$)可以从 Billone 等(1993)给出的资料中得到。堆内非热蠕变项可以用 D(每个原子的离位次数)推导出(根据 Hesketh 的一个数据点，1967)。把这些项代入方程(10-11)得

$$\varepsilon = \sigma/E + \alpha_m(T - T_f) + \Delta V/(3V_0) + \int_0^t [\varepsilon_0^{th} + 3.2 \times 10^{-6}(1 - P^{\frac{2}{3}})^{-1} D\sigma] dt$$

式中 t 是时间(s)。 (10-11a)

选一例题说明基本方程知道后所能完成的设计计算类型。考虑在美国的 ITER/CDA 设计中有一排(最靠近等离子体)，这些 Be 块在径向，极向和环向的厚度为 27mm，密度为 85%(D=0.15)。块平均温度为 358℃，极限温度为 312℃和 404℃。平均产氦速率和每个原子离位次数为 3.56×10^3appm/y 和 4.72dpa/y。假设包层设计中在径向有足够的空间容纳热膨胀。还有一个问题是 Be 中肿胀产生的压缩应力可能为多少。假设块材在径向完全约束可以很快找到这一问题的上限。这意味着总应变(减去热膨胀应变)为零。当 Be 在径向对边界肿胀时，同时产生压缩弹性应力。材料在极向和环向的蠕变能容纳径向应变的不匹配、因此肿胀产生应力，蠕变释放应力。在方程(10-11a)中代入时间和已知数可以得到解。设 $\sigma_e=-\sigma$ 是等效应力，则

$$\dot{\sigma}_e = 224.2[1 + 0.9304 t_y^{0.5} - 1.5436 \times 10^{-2}(1 + 4.73 \times 10^{-6}\sigma_e^{2.6})\sigma_e] \tag{10-11b}$$

· p. 315 ·

式中，t_y 是时间(y)。图 10-66 给出了方程(10-11b)的数值解。开始应力较低，主要是非热蠕变使应力释放。随应力增加，热蠕变项变得同样重要。在任何情况下，两种机制相互平衡决定了长期准稳态应力低于材料的压缩失效应力。尽管材料中有应变梯度的局部约束形变的细节问题很复杂，但上述简单解对于设计中确定应力很重要。

10.4.6.3 氚居留/释放模型

图 10-62 中的氚居留时间来源于四种陶瓷的瞬态释放数据。这些数据对于比较增殖

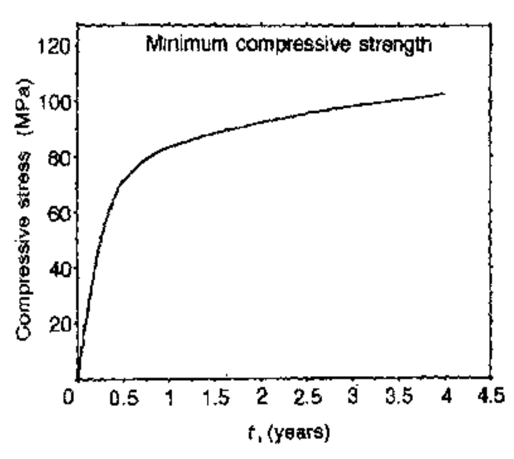


图 10-66 第一壁附近受约束 Be 中的肿胀导致的应力

剂有用，但对于计算氚储存不够精确。在大多数实验中氚储存不是在实验结束时测量，以确定居留时间相互关系的直接有效性。需要更精细的模型预测氚在陶瓷增殖剂和 Be 倍增剂中的行为。

Federici 等(1992)给出了陶瓷增殖剂中氚行为模型状况的详细讨论。Billone 等(1992)给出了 Li_2O 的详细模型和数据库。下面概述这些结果，以向读者指出这一领域取得的进展。在氦化锂行为模型中所用的分类研究方法包括了一些重要机制的速率常数确定，这是用未辐照样品和在低温裂变堆中辐照后再在堆外高温退火样品在实验室中试验得到的。通过比较计算机预测和在线测量氚释放和随后直接测量氚储存的堆内载气实验数据相比较来确定模型，速率常数和对数的综合有效性。

• p. 316 •

氚在 Li_2O 中输运的速率常数包括晶格扩散系数(D)，解吸速率常数(k_d)和吸附速率常数(k_a)。当质量通量(q)离开固体进入孔隙时这些包含在孔隙/固体边界条件内。

$$q = -D\partial C/\partial r|_a = k_d C(a,t) - k_a P_{HT} \tag{10-12}$$

其中

$$D = 4.03\times10^{-2}\exp(-95.1/RT) \quad (cm^2/s) \tag{10-12a}$$

$$k_d = 25.3(aa_s\rho_{th}/3)P_{H_2}^{\frac{1}{2}}\exp(-131/RT)(cm/s) \tag{10-12b}$$

$$k_a = 9.08(aa_s\rho_{th}/3)\exp(-147.6/RT)(wppm \cdot cm/(s \cdot Pa) \tag{10-12c}$$

a=有效晶粒半径(cm)(假设球形晶粒)

a_s=孔隙-固体比表面(cm^2/g)

ρ_{th}=Li_2O 的理论密度(g/cm^3)

$C(a,t)$=随时间而变的氚表面浓度(wppm)

P_{HT}=孔隙中的局部 HT 分压(Pa)

P_{H_2}=孔隙中的局部 H_2 分压(Pa)

T=局部温度(K)

R=理想气体常数($8.314\times10^{-3}kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

吸附速率常数可以从平衡条件下的溶解度数据和瞬态解吸数据间接得到。其条件是 $H/T\gg1$ 和 $P_{HT}/P_{HTO}\gg1$。这两个条件对于设计的载气条件是合理的(如 1atm 的 He 载气中有 0.2%H_2)。在稳态分析中，可用完整的溶解度表达式计算氚贮存量。溶解度表达式(S_t,wppm)为

$$S_t = 0.101\{(B\times10^{-A}P_{H_2O}^{B-1}P_{HTO}) + [3.55\exp(-2000/T)P_{H}^{\frac{1}{2}}P_{HT}]\} \tag{10-13}$$

其中

$$A = 11.667 - (2.502\times10^{-2}T) + (9.62\times10^{-6}T^2) \tag{10-13a}$$

$$B = 0.427 + (1.7\times10^{-4}T) \tag{10-13b}$$

P_{H_2O}＝局部 H_2O 温度气压(Pa)

P_{HTO}＝局部 HTO 温度气压(Pa)

辐照后退火实验可用于决定 Li_2O 的材料基本性能，但堆内载气试验结果更有效，因为氚在一定温度下产生，同时在固体内输运到孔隙并被载气带走。从堆内载气流试验通常可获得几类数据。对应于产生速率，温度，载气的氕浓度和实验后期的载气速率，可以直接测量氚贮存量。这些数据的误差或不确定性很小，所以很有用。在验证模型时使用这些数据的主要不确定度在于辐照过程中微观结构(如晶粒，孔隙率，孔隙固体表面积)可能发生变化，尚未得到鉴定。

• p. 317 •

从堆内载气试验结果可得到的第二类信息是储存量随产生速率，温度，载气中氕浓度/载气流速率的变化关系。实际测量的是在远离样品的载气下游的氚浓度随时间变化的曲线。与产生速率对照这可以换算成氚释放速率，还能归纳成运行条件变化前后的储存(氚居留)变化。这一方法主要有两种不确定性。一种不确定性在于氚探测系统校准的变化(如离子室)和运行条件(如载气中的氕浓度)改变。第二种是氚产生速率的不确定，这是计算的基础。

第三种信息是瞬态运行条件下的氚释放速率随时间变化。用这个信息验证模型时的不确定性与计算储存变化时涉及到释放速率的不确定度相同。另外的不确定度在于氚处理系统的时间响应影响信号的历史。

• p. 318 •

目前 Li_2O 的试验后氚储存数据很少。表 10-25 总结了各种用于验证模型的堆内载气实验的显微组织和运行条件。表 10-26 和图 10 67 总结了测量数据和模型预测。由于没有氕载气和试验后期高温，VOM－15H 试验结果基本上验证了溶解度模型。考虑到运行条件和样品中温度分布的不确定度，模型预测的 0.303wppm 和 0.7±0.2wppm 的数据符合得较好。对于 EXOTIC-2 的较高温情况，预测储存小(4.73×10^{-4}wppm)，而测量储存也小(<0.1wppm)。然而由于储存量在测量的噪声范围内，没有精确的数值可比。对于 EXOTIC－2 的低温情况，预测储存(0.263wppm)明显小于测量储存(105wppm)。还不清楚这种不一致是不是模型或参数的缺陷，或只反映了被清洗样品的湿度增大所引起的样品显微组织(致密化和晶粒长大)变化。最后该模型(0.061－0.331wppm)低估了 CRITIC－1 中的储存测量值(0.54±0.32wppm)。该样品初始密度很高(92%)，经历了高于预定的温度，并由于氦致肿胀局部密度低达 80%。还不清楚这个不一致是由于模型输入的不确定度还是模型和模型性能的不合适。

• p. 319 •

总之，关于 Li_2O 堆内载气试验氚储存只有四个数据点。VOM－15H 的数据相当一致，但运行条件(高温和载气中不加氕情况)与预定的设计运行条件相当不同。610℃EXOTIC-2 的数据定性符合，但数据点在测量系统的噪声范围内。关于 445℃EXOTIC-2 数据和 CRITIC-1 数据，两种样品都在辐照过程中发生了显著的显微组织改变，导致了模型输入的不确定度。很显然还需要很好地控制实验条件和显微组织变量，得到更好的储存数据。尽管 BEATRIX-Ⅱ的储存数据还没有得到，但至少能得到 620℃时 0.1%H_2 中的细环样品的十个数据总和 0.1%H_2 中的温度梯度厚样品的 3 个数据点。已经就 BEATRIX-Ⅱ

的情况作了试验前模型预测。

表 10-25　堆内载气实验的运行条件和 Li_2O 辐照后氚储存数据的总结。给出了氚贮存测量前的最后一轮运行条件。括号中为估计值

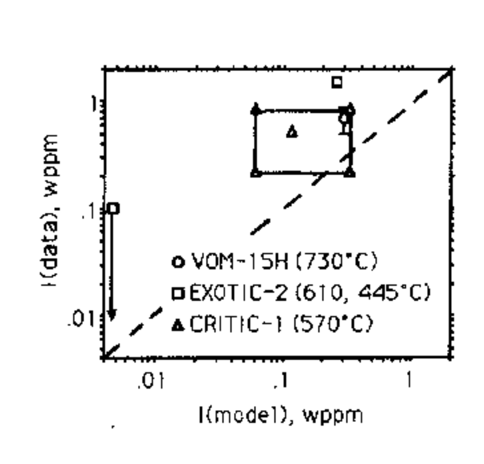
参数	VOM-15H	EXOTIC-2	MOZART	CRITIC-Ⅰ	BEATRIX-Ⅱ
Li_2O 质量 (g)	6.665	18	2.41	103	11.95
Li-6 富集度(at%)	7.42	0.6	7.42	1.79	61
密度	86±2	79.6	80.0	86±6	79.3
粒度(μm)	2±1	7.5±2.5	16	55±5	5.5
比表面(m^2/g)	(0.1)	(0.1)	0.05	(0.035±0.025)	0.06
载气流速(l(STP)/min)	0.1	0.1	0.041	0.1	0.1
输入载气压力 (Pa)		0.015			
He	(1.6E5)	1.0E5	1.6E5	1.0E5	2.5E5
H_2	(<1)	100	160	10	250
H_2O	(<1)	(<1)	(<0.07)	40	(<1)
产氚速率(wppm/s)	1.4E-4	3.7E-5	4.1E-5	3.7E-5	3.81E-4
H/T 比	～1.5	670	1860	60	100
		100			
Li_2O 最高/最低温度 (℃)	760/700	630/590	530	600/540	640/600
		465/425	500		500/510
			450		
			400		
			350		
			320		
			310		
Li burnup (at. %)	0.24	0.08	0.32	1.0	6.2

表 10-26　模型预测结果与堆内载气实验中 Li_2O 的氚储存数据的比较。括号中为估计值

实验	$\overline{T}$(C)	I (wppm)		已预测的主要机理	限制湿气压力(Pa)
		数据	模型		
VOM-15H	730	0.7±0.2	0.303	溶解度	5870
EXOTIC-2	610	<0.1	4.72E-3	解吸度	1560
	445	1.5	0.263	解吸度	77
MOZART	530	(<0.05)	4.22E-2	解吸度	650
	500	(0.05)	9.03E-2	解吸度	400
	450	(0.05)	0.369	解吸度	166
	400	(0.05)	1.87	解吸度	34
	350	(>0.67)	12.2	解吸度	5.3
	320	(<4.47)	43.9	解吸度	1.5
	310	(>4.47)	69.2	解吸度	1.0
CRITIC-1	570	0.54±0.32	0.116	解吸度	760
			(0.061－0.331)		
BEATRIX-Ⅱ	620	—	0.1±0.04	解吸度/溶解度	1790
(thin ring)	530	—	0.473	解吸度	470

关于堆内载气实验的第二类有效性数据，储存量随运行条件而变，只采用了 BEATRIX-Ⅱ的温度变化结果，因为氕浓度变化的本底不确定度很大。当四种温度减少～90℃时，模型预测的平均储存增加为 0.32wppm(37mCi)而平均实验值为 0.56±0.09wppm(82±15mCi)。因此总的来说储存变化的预测结果和 BEATRIX-Ⅱ数据的两种储存变化

在一个数量级内。在低储存量(<1wppm)时符合得较好。图 10-68 显示了数据比较结果。



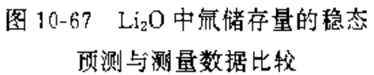


图 10-67 Li_2O 中氚储存量的稳态预测与测量数据比较

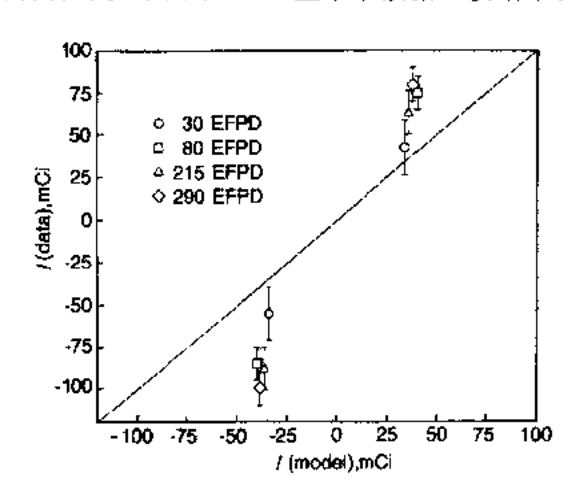


图 10-68 温度变化 90℃时,模型预测与 BEATRIX-Ⅱ储存变化数据的比较

关于第三种验证数据—氚释放速率随时间变化,使用了 BEATRIX-Ⅱ的温度变化数据。图 10-69 显示了细薄环样品在 80,215 和 280 个有效满功率天(EFPD)运行后,因为 0.1%H_2 的温度减少 91±5℃时释放速率的减少(即离子室浓度的减少)。图还显示了当温度增加 91±5℃时,氚释放速率增大。数据说明与上述温度变化相对应的释放速率的峰值减少为 8±3%;释放速率增加为 14±7%。然而读者应注意到氚工艺系统可能有很慢的时间常数,它能扭曲增殖剂氚释放速率与时间的关系曲线。

· p. 320 ·

图 10-69 比较了模型预测和瞬态数据。因为模型预测的释放速率减少(81%)和增加(460%)比实验数据大得多,因此模型预测与氚释放速率的范围大不相同。同时模型预测温度增加或减少时为单峰。对于前三种情况,数据出现了双峰,尖锐的峰表示 HT 释放而宽峰表示 HTO 释放。对于 280EFPD 的情况,宽峰受到了抑制。现在还不清楚双峰变为单峰是由于增殖剂改变还是由于氚工艺系统改变。

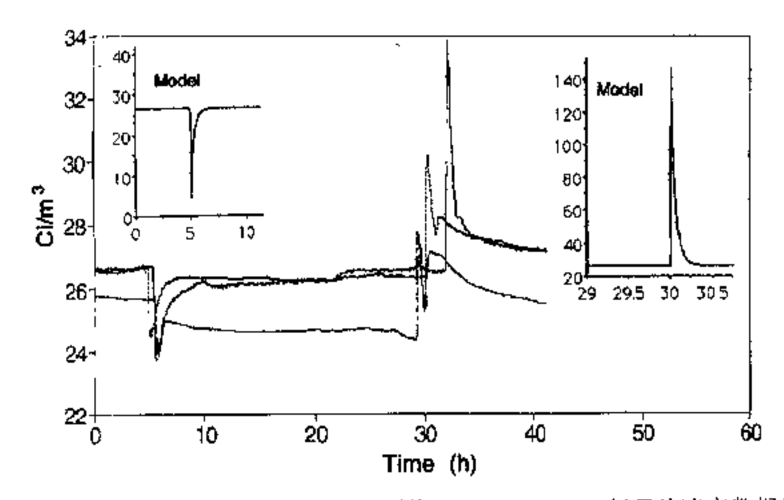


图 10-69 在 90℃温度减少/增加时,预测值和 BEATRIX-Ⅱ氚释放速率数据比较

总的来说模型预测与数量有限的寿命末期(EOL)的储存数据和 BEATRIX-Ⅱ的储存数据符合得很好。有些证据表明模型预测的储存量低 1 到 4 倍。这比模型初始参数值的不确定范围小得多。然而还需要 EOL BEATRIX-Ⅱ的储存数据再证实这一点。如果在全部验证试验中继续这种趋势,则应改变模型参数,使其与堆内载气试验的 EOL 储存数据相一致。

关于氚在铍中的行为还需要更好数据来发展和验证模型。图 10-70 示出未辐照致密化 Be[Jones 和 Gibson,1967,J&G(0%)],离子轰击的致密 Be[Wampler,1984,W(0%)],高度辐照的致密铍[Baldwin,1992,DLB(0.4%)]和中等辐照的多孔铍[Baldwin 和 Billone,1993,DLB(19.1%)]的辐照后退火实验结果。括号中的值为制造初始气孔率。表 10-20也总结了 Baldwin's(DLB)实验的参数和条件。根据这些数据,低于一定的温度(T_0=300－500 C)没有或很少释放,而高于一定的温度(T_b=600－900 C)则有剧烈的释放。在 $T_0<T<T_b$ 时,释放随温度几乎线性增加。很明显初始孔隙率增加释放,降低储存(见 Baldwin 的两个样品,这两个样品在相同条件下辐照并随后退火)。同样很明显,He 含量和 He 致肿胀对 T_b 有很大影响。预期保温时间,晶粒尺寸和样品总尺寸也影响居留/释放,但是还没有足够的数据库来决定这些参数的影响。

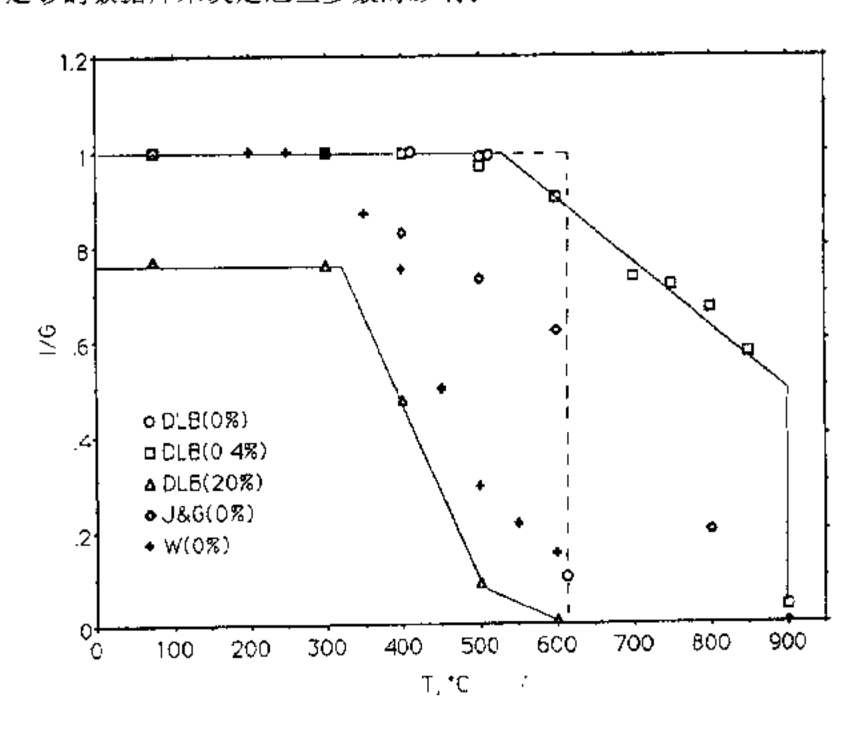


图 10-70 在致密化和多孔 Be 中少量氚居留份额的实验室退火数据

• p. 321 •

10.4.6.4 氦致肿胀模型

在评价用于设计的 Be 肿胀数据库时,要特别考虑热压 Be 相对于挤压 Be 的数据,和直接测量的而不是计算出的 He 含量数据。过去已建立了裂变堆中 Be 肿胀与快中子($E>$1MeV)注量的函数关系。然而肿胀的初始驱动力是由于产生 He。大多数 He 从(n,2n)反应产生,阈能为 2.7MeV,截面在 3.25MeV 时峰值为～0.66b。考虑到在热和快中子裂变

堆中和聚变包层中快中子通量谱的巨大差别，因此这不足以求得肿胀与快中子注量的关系。试验和设计应用的有效截面很不一样，所以肿胀与 He 含量的关系更有用。

Nardic(1991)评论了热压和挤压 Be 的肿胀数据库。图 10-71 综述了热压 Be 的肿胀和氦含量之间的关系，还测量了氦居留和快中子注量的关系。这一系列数据包括 Be 在 ATR 中和 $T\approx750$℃时的辐照(Billone 等，1991)，ATR 辐照 Be 经过 1h200$\leqslant T\leqslant$500℃的辐照后退火(ATR-A)(Billone 等，1991)，BR2 辐照 Be 在 $T\approx450$℃(Scannen 和 Beraedt，1991)和 EBR-Ⅱ在 427$\leqslant T\leqslant$487℃辐照的 Be(Billone 等，1991)。所有样品有 100%的密度，有相似的显微组织 1—25mm 的晶粒和杂质 He 含量(1.5—2.0wt%BeO)。

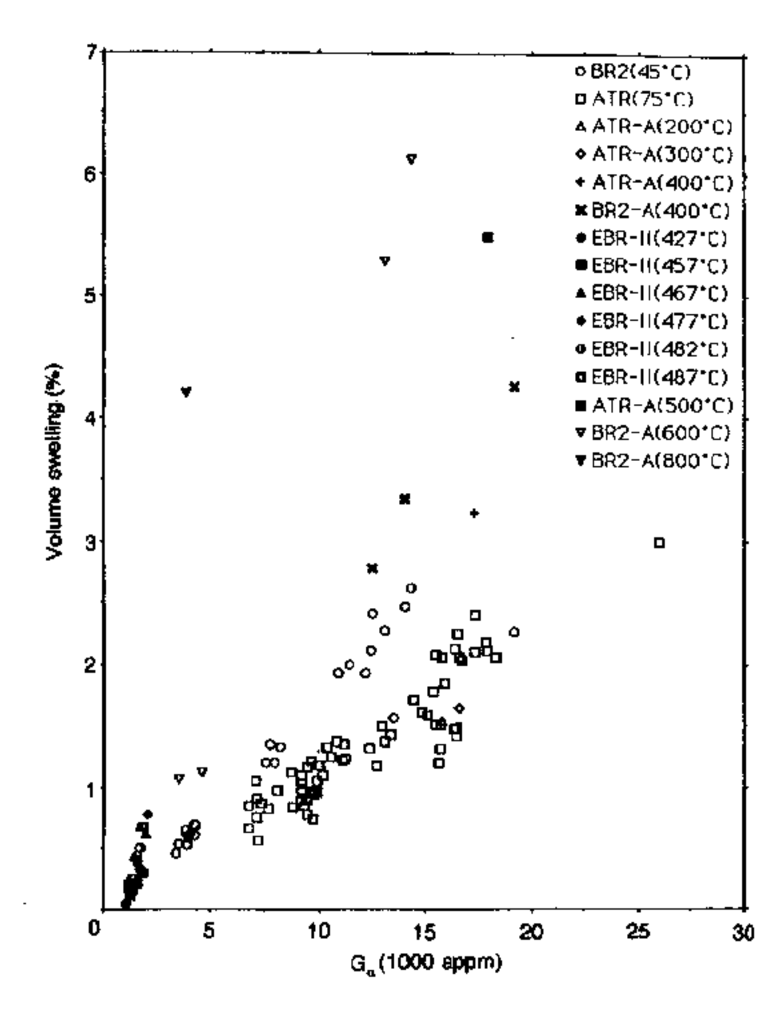


图 10-71　100%密度热压 Be 的肿胀数据

· p. 322 ·

Be 的 He 致肿胀关系为

$$\Delta V/V_0 = 0.115(G_\alpha/10^3)[1 + (3.0 \times 10^{-3})(G_\alpha/10^3)^{0.5}T^{1.5}\exp(-3940/T)] \tag{10-14}$$

其中 $\Delta V/V_0$ 是体积肿胀%，G_α 是氦含量 appm ($\leqslant26\times10^3$)，T 是绝对温度(293—873K)。

图 10-72 和图 10-73 分别是 Be 肿胀的计算值和测量值的偏差随 He 含量和温度的变化。

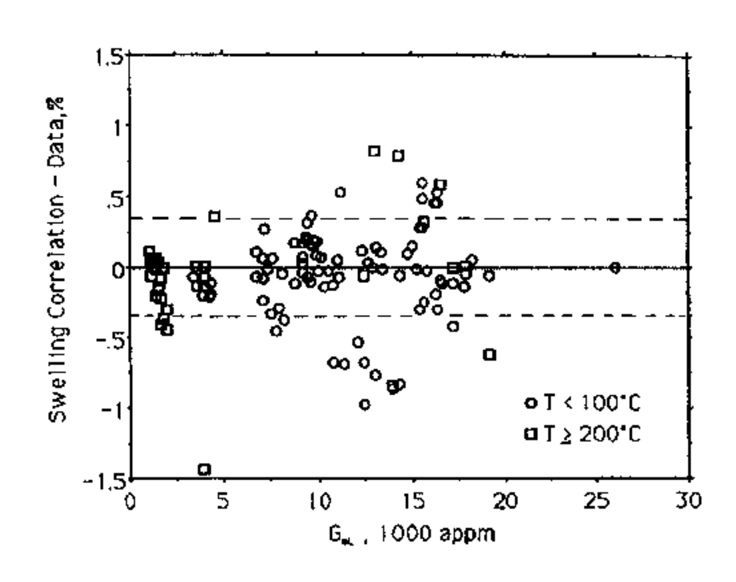


图 10-72 Be 肿胀和数据之间的偏差随 He 含量的变化

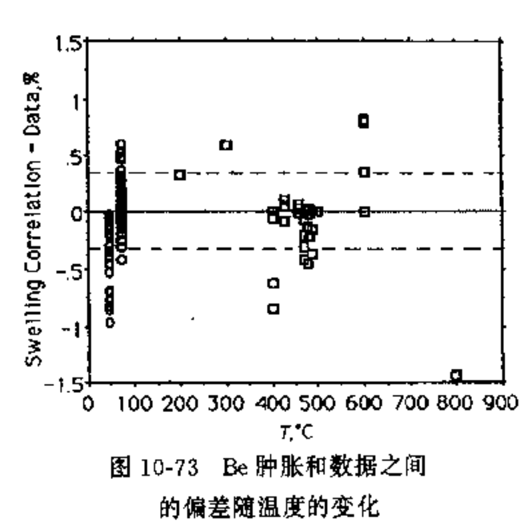


图 10-73 Be 肿胀和数据之间的偏差随温度的变化

在 $T \leqslant 600$℃时和 He 含量($\leqslant$26000appm 或 2.6at%)大于 ITER/CDA 寿命未期值时,(10-14)式被验证有效。可以相信外推到 650℃时,结果仍然合理,但当 $T \geqslant 700$℃肿胀涉及到更复杂的现象。随温度增加气体释放有减少肿胀的趋势;但大的基体气泡的形成将抵消这一效果,因为在气泡连接并大量释放出前已产生较大的肿胀。在晶间气泡(连接和放气前的有限体积增加)为主时关系式有效。需要更多的工作来扩展更高温度和更高制造孔隙体积份额($p>0$)时的关系式有效性。

· p. 323 ·

即使关系式与大多数 Be 肿胀数据库相符合,但不包括制造参数(如晶粒尺寸,孔隙率和样品尺寸),对应的 He 释放模型,晶界与基体气泡分布的关系,这些对聚变堆燃料肿胀模型都是重要的关系。裂变堆陶瓷和金属燃料的稀有气体致肿胀模型应该适用于 Be 和聚变堆包层陶瓷。

10.4.7 固体增殖剂/铍包层材料总结

上面讨论了数据库,材料设计计算关系或增殖剂陶瓷和铍的性能模型。对于有些性能,数据库适合于发展出描述材料行为的模型,并适用于制造和运行参数全部预期范围。在有些情况下,只有一个温度或孔隙率数据,因此需要外推。在这些情况下,采用类似材料的性能用来开发零级近似关系式,并建议应增加更多数据。在另一些情况下,特别是关于氚和氦的行为,现象太复杂,不能用单一关系式来描述。在这种情况下评价数据库和模型工作的现状。根据这一评价,下面概要提出要进一步开展研究的工作。

· p. 324 ·

10.4.7.1 热性能

未辐照陶瓷和Be的热性能可以很好地根据温度和孔隙率来确定。除了氦致肿胀孔隙率外，辐照降低热性能的现象并不明显。热导数据和公式/模型可用于烧结物及卵石床。对于高热导材料如Be还需要卵石床数据，因为模型及有效性只适用于低热导陶瓷。这些模型中的固-固热导项不适合描述Be床的行为。描述界面热传导的模型也有相同情况。该模型主要用于陶瓷/金属界面并得到校验，而不是金属/金属界面。对于烧结物和卵石床，由于变形和可能的裂纹对热性能的影响，热导有一定的不确定度。

10.4.7.2 氚性能

已经开发了描述陶瓷增殖材料的氚居留和释放的复杂模型。同时还有在线氚监测的实验室试验和堆内载气试验的大量数据库。关于Li_2O的数据库最大。然而大部分试验的时间较短，所以燃耗和快中子注量较低。还有一些问题尚未能解决，特别是关于三元陶瓷中燃耗对氚行为的影响。这些主要与锂燃耗的化学计量变化和化学形态有关。BEATRIX-Ⅱ的试验结果将Li_2O的数据库扩展到约5at%燃耗。当燃耗高达20%－30%时验证氚行为仍良好是重要的。

尽管锂陶瓷的氚化为数据库很大，在解释这些数据，区分出系统和仪器响应对在线瞬态释放数据中陶瓷增殖剂性能影响方面还有一些问题。验证模型和程序的最直接方法是比较预测值和试验结束时的氚储存数据。对于Li_2O只有四个这类数据点。BEATRIX-Ⅰ将有8个以上的数据点。为了准有把握回答两个重要设计问题，现有的数据和模型验证是否充分，这是有问题的。三元陶瓷材料的直接贮存数据更少。第一个问题是增殖剂运行时没有过剩储存的最小局部温度。还没有低于最小局部温度为425℃的储存数据。第2个问题是确保低的氚储存量所需要的载气气的量。在储存设计中一般建议气/氚比为100∶1。然而该比例越高，在后处理中越难将氚从载气中分离出来。尽管气/氚比作为实验参数已经在0－1000范围内变化，但仍未得出确切结果。

• p. 325 •

Be中子倍增材料也产生氚。尽管Be的产氚速率只有增殖剂的1/100，但在聚变堆运行寿期中将产生几公斤氚。因此在正常运行下的氚居留和过热瞬态下的氚释放仍然是Be的问题。还没有在改变运行条件时的在线实验来监示运行条件改变时Be的氚释放。有限的辐照后数据库表明，在温度低于T_0(对于致密Be为300－600℃，与He含量有关)时基本上“捕获”在Be中。在温度T_0和上限温度T_b(对于致密Be为500－900℃，与He含量有关)范围内，有一些氚释放。超过温度T_b时在几个小时内氚剧烈释放。然而对于多孔Be(大约80%致密度)所作的相同试验为低温堆内释放，随温度升高逐步释放，并没有明显的剧烈释放。这些结果表明原始孔隙率和He致肿胀孔隙率对增强释放和降低储存影响很大。另外一些重要参数为BeO含量及分布，晶粒尺寸和样品外形尺寸。尽管分离效应试验在产生速率常数(如扩散率)和溶解度方面不成功，但已有足够的数据初步验证模型(这些曾用于确定裂变堆燃料的气体释放和肿胀)，其中有孔隙率和肿胀对气体释放机制的影响。

10.4.7.3 力学性能

尽管这一节的材料不是结构材料，它们的应力，应变，变形和断裂性能可能影响包层

的热性能和寿命。为了评价材料对热性能和寿命的影响，特别列出了必须确定的增殖剂陶瓷和 Be 的力学性能。

已经确定了室温时未辐照 Li_4SiO_4 材料的断裂韧性，包括范围广泛的晶粒度和孔隙率。对于该材料还需要高温数据。还需要不同孔隙率，晶粒度和温度下的另外三种材料的断裂韧性。弯曲强度是另一有用参数。需要测定 Li_2O 的弯曲强度与孔隙率，晶粒度和温度的函数关系。对于三元陶瓷有更多的弯曲强度数据。然而数据库需要扩展。断裂韧性和弯曲强度是材料对所受机械负荷的反应。该数据可用于计算材料对热负荷的反应。然而这一计算的不确定性很大。通常给出引起断裂的温度梯度的下限值。直接在温度梯度试验中测量陶瓷的抗热震性能很有用。

· p. 326 ·

除 Li_2ZrO_3 以外的增氚材料的堆外高温(>700℃)热蠕变数据库无很好的开发。然而大多数设计要求相当大份额的增殖剂在比这一温度低得多的温度下运行。把蠕变关系式外推到堆内温度低于 700℃时很复杂。这是因为辐照对于材料的形变速率影响和热蠕变机制变化(如从基体蠕变成为晶界滑移还不清楚。为预测增殖剂/包壳系统接触后的机械作用，需要堆内条件下的低温数据。在负荷作用下，多孔陶瓷的蠕变和热负荷压越大，包壳的应力越小。

增殖剂的肿胀在两方面很重要。肿胀是增殖剂/包壳接触和包壳应力的驱动力。同时增殖剂内不同的肿胀可能造成内应力和产生裂缝。FUBR－1A 实验结果提供增殖剂肿胀的初步估计。两种肿胀率最高的材料需要更多的在受控湿度下温度为 400－600℃范围内的数据。在 FUBR-1A 中 500℃长时间辐照，Li_2O 实际发生了晶粒长大和烧结。这一行为通常与密封在 FUBR-1A 容器中高湿度下形成 LiOH(T)有关。

文献上报道了许多关于未辐照和辐照 Be 的力学性能的实验结果。力学性能特别是断裂和塑性取决于制造方法，制造方法影响最终氧杂质含量和晶粒尺寸。初始孔隙率和产生氦也能强烈影响力学性能。因此首先总结原始制造方法下的 Be 性能，然后提出一些试验工作，以确定塑性，断裂强度和屈服强度与温度，原始孔隙率和 He 含量的函数关系。这一工作在美国 ITER 的研究开发项目中实施。

Be 中的氦致肿胀对其力学性能及氚释放特性很重要。最近在测量辐照后 Be 的 He 含量和肿胀作为辐照后退火温度的函数方面取得了进展。然而开展同时发热和产生氦的堆内实验也很重要。同时还需要更多数据和更好的模型来确定制造参数(如晶粒度和孔隙率)，杂质含量(如 BeO)和外形尺寸对肿胀的影响。

10.4.7.4 化学稳定性/相容性

增殖剂陶瓷的化学稳定性和相容性对于确定增殖剂块材和增殖剂与其它材料的界面的上限温度很重要。有关的性能参数是 Li 质量输运。根据计算和数据，对于 Li_2O 和 Li_4SiO_4 质量输运是一个问题。Li_2O 的基本数据来自两个结果一致的数据源。数据基本上表明，如果系统中的氧只来自 Li 燃耗，那么可以通过控制载气流系统来减少质量输运。然而需要部件规模的水平和原型堆的温度梯度试验验证这些发现。对于 Li_4SiO_4 还需要质量输运的基本数据。

关于相容性，主要问题是 Li_2O/Be 在堆内外预期温度为 400—700℃范围内的相容性

和过热事件下 Be/蒸汽的反应。这些化学反应的热力学驱动力很高，但在反应动力学方面还有一些问题。Li_2O 和不锈钢之间的反应尽管明显比其它陶瓷快，但在预期的设计界面温度下仍是相当慢的。然而最近有些结果表明，较纯的 Li_2O 反应比原先设想的慢。了解这一点还需要更多数据才能解决问题。虽然其它增殖剂和不锈钢及铍之间的相互反应在预期的运行温度下是相当低的，但仍需要有堆内相容性数据。

• p. 327 •

10.4.8 液态金属冷却剂

在 Malang 等(1991)最近的评论中讨论了液态金属增殖包层的关键性问题。为了对增殖和非增殖液态金属冷却剂的聚变包层作设计分析，需要关于物理，热，水力，电磁，化学稳定性/相容性，氚产生/输运方面的性能数据库。表 10-17 中总结的设计研究着重评估了 Li 和 $Li_{17}Pb_{83}$等金属冷却剂的数据库。另外 Maroni 等(1973)严格地评论了液态 Li 的性能。各种手册和教科书都总结了金属冷却剂的性能。然而关于固体增殖剂和 Be 的性能，一些错误从原始参考资料传给手册再传到设计报告。如电阻的单位应为 Ωm，有时误写成 Ω/cm，转换到 SI 单位有 10^4 因子的误差。因此，关于液态金属冷却剂的性能数据库的评价应该像固体增殖剂/Be 材料那样详细。在 ITER 专家的包层材料数据库会议中，对 $Li_{17}Pb_{83}$部分做到了这一点。

在开发材料时要参考各种来源，有一种已在上述提到。这些资料是聚变能源系统手册(Davis，1980—1986)，反应堆手册(Vol. 1，材料)[由 Tipton 主编(1960)]，Argonne 国立实验室技术报告，Touloukian 等(1970)的 Purdue 大学材料热物理性能手册，Nesmeyanov (1963)的元素的蒸汽压和一些公开出版物。试图解决各种资料之间的差异，然而还需要继续各种观察和评论。

表 10-27 列出了液态金属冷却剂的基本物理性能。图 10-74—10-80 示出了密度、比热、导热系数、粘滞性、蒸汽压、电阻随温度的变化。这些图表有助于性能关系的评论，并指导用户正确应用各种关系式。它们是根据数据关系得到，并且只在数据库范围内适用。在设计应用时要比较各种液态金属冷却剂的性能，共有几组重要的参数。对于静态的液态金属，导热系数(k)很重要。图 10-76 显出了有关冷却剂的导热系数比较。对于流动的冷却剂，在一定压力下密度(ρ)和定压比热(C_p)的乘积对于确定冷却剂流动路径的温度增加很重要(图 10-80)。块状冷却剂和冷却剂/固体界面的温升是 Nusselt 数(N_u)的函数。对于一定热通量下通过壁的情况下，通过管壁传递的热通量为常数，管内湍流传热系数[h_c ($W \cdot m^{-2}K^{-1}$)]为

表 10-27 液态金属冷却剂的基本物理性能

冷却剂	熔化温度 (℃)	沸腾温度 (℃)	在熔化温度的密度 T_m(kg/m³)	潜热 (kJ/kg) 熔化	潜热 (kJ/kg) 汽化	在熔点体积膨胀(%)
Ga	30	1983	6200	80.2	4246	−3.1
K	64	760	829	61.1	2077	2.41
Li	181	1317	518	66.2	19595	1.5
$Li_{17}Pb_{83}^{a}$	235	--	9600	33.9	—	3.5
Na	98	883	928	113	4208	2.5
$Na_{32}K_{68}^{a}$	−11	784	871	—	—	2.5

a 根据原子分数； b 在一个大气压时。

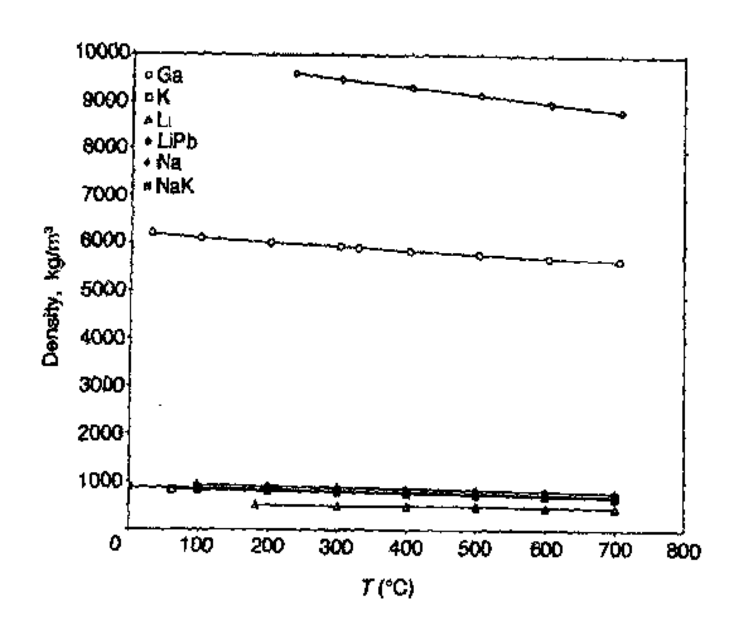


图 10-74　液态金属冷却剂的密度

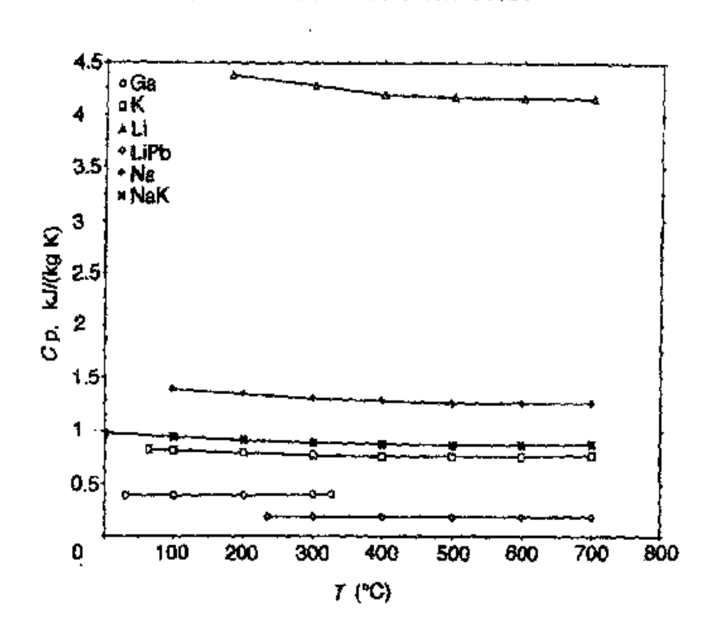


图 10-75　液态金属冷却剂的热容

· p. 330 ·

$$h_c=(k/D_e)N_t \tag{10-15}$$

其中

$$Nu=7+0.025(RePr)^{0.8} \tag{10-15a}$$

$$Re=VD_e\rho/\mu=VD_e/\nu \tag{10-15b}$$

$$Pr=C_p\mu/k \tag{10-15c}$$

V=整体速度

D_e=水力直径(=管直径)

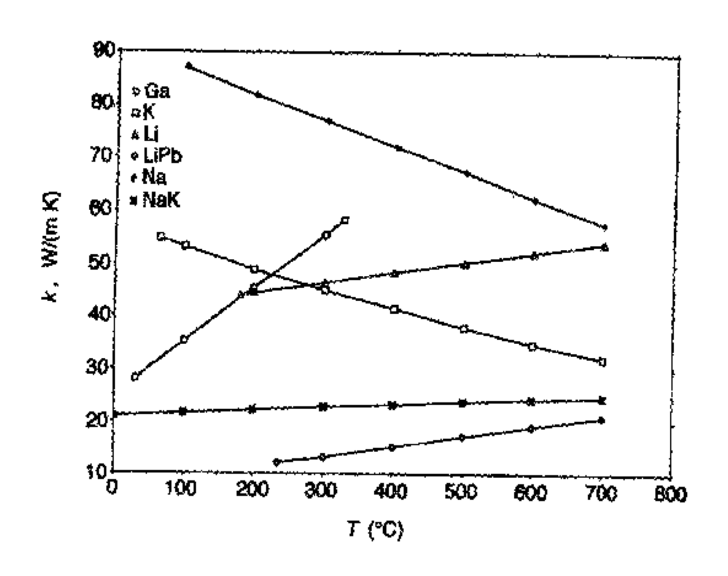


图 10-76 液态金属冷却剂的导热系数

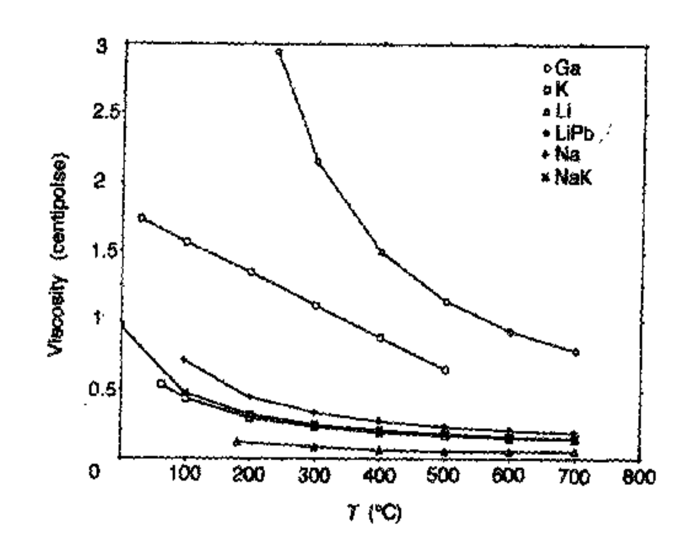


图 10-77 液态金属冷却剂的粘滞性

ρ=密度

μ=粘滞性

$\nu=\mu/\rho$=动力粘滞性

C_p=定压比热

k=导热系数

· p. 331 ·

当液态金属流过磁场时,热传递系数更为复杂。虽然该问题的解与几何、流体和磁均有关,保守(即悲观)方法为在设计研究中作层流假设。通过管子流体形成层流的 Nusselt 数为

$$N_u = 4.36 \tag{10-15d}$$

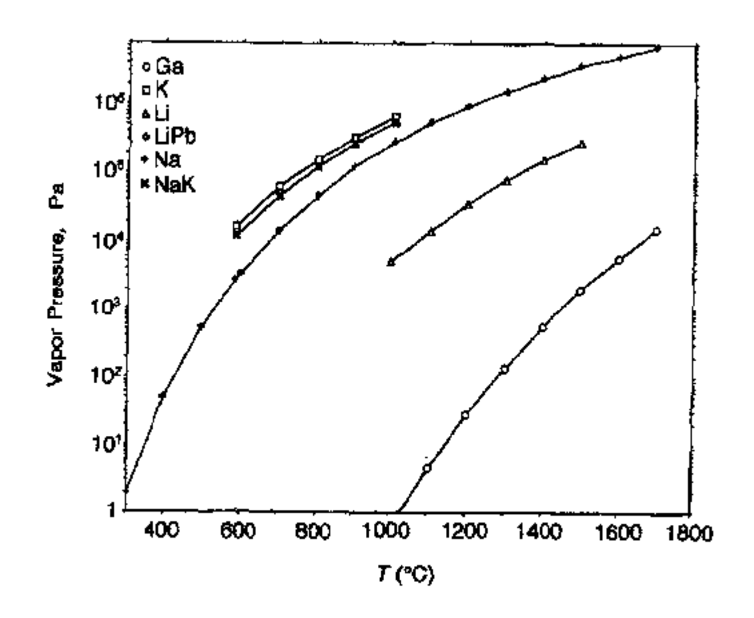


图 10-78　液态金属冷却剂的蒸气压

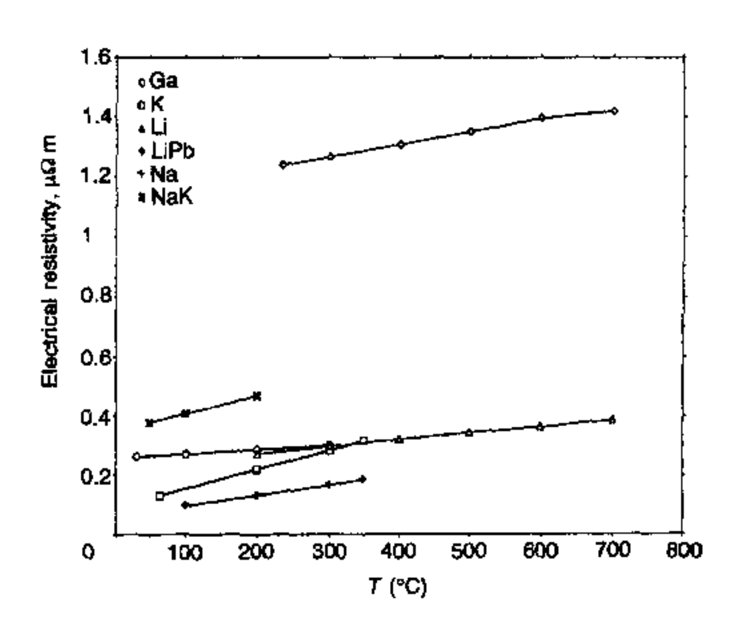


图 10-79　液态金属冷却剂的电阻

通常对于各种几何的层流 Nusselt 数在 2～5 之间。

雷诺数(Re)对于确定非磁场中的压差很重要。因此在热-水力方面，冷却剂具有低流动粘滞性(图 10-81)和高 Prandtl 数(见图 10-82)较为理想。

对于 Li 和 $Li_{17}Pb_{83}$其它一些主要问题有氚扩散率和溶解度，因为这些材料同时是氚增殖剂和冷却剂。图 10-83 显示了这些材料作为固体包层材料氚扩散率随温度的变化。需要这些性能来评价包层内的渗透损失和包层外的氚回收的易难度。氚在锂中的高溶解度导致包层内低的渗透损失，而包层外的氚提取有些困难。$Li_{17}Pb_{83}$的情况正好相反。

· p. 332 ·

结构材料、气体和液体环境的化学相容性及 MHD 效应，也是选择液态金属冷却剂时

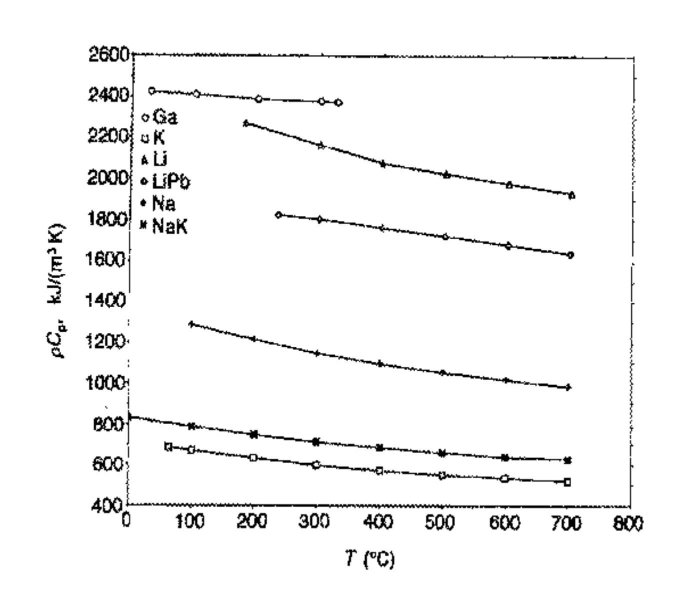


图 10-80 液态金属冷却剂的热容乘密度

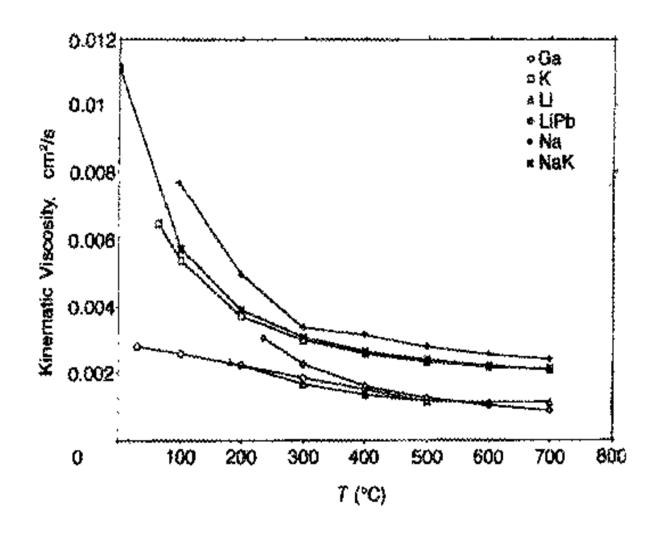


图 10-81 液态金属冷却剂的动力粘滞性

的重要因素。这些已超出本文范围，读者可参考 Malang 等(1991)的评论，简要介绍了这些问题和进一步探讨这些问题的一系列优秀文献。

10.4.9 总结

固体增殖材料和铍的数据库已开发得很好。已得到聚变设计和材料界人士的严格评论。已开发的模型和性能关系式有助于这些数据库在设计分析中的应用。要进一步开发的领域已得到确认和优先权。在未来的研究开发项目中将填补数据库之间的空白。对于液态金属，在裂变和聚变研究部门已有大量的数据库。然而还需要整理和评估这些数据，开发所需的设计相关性，像固体增殖剂/铍材料一样详细地编辑并把这些工作归档。

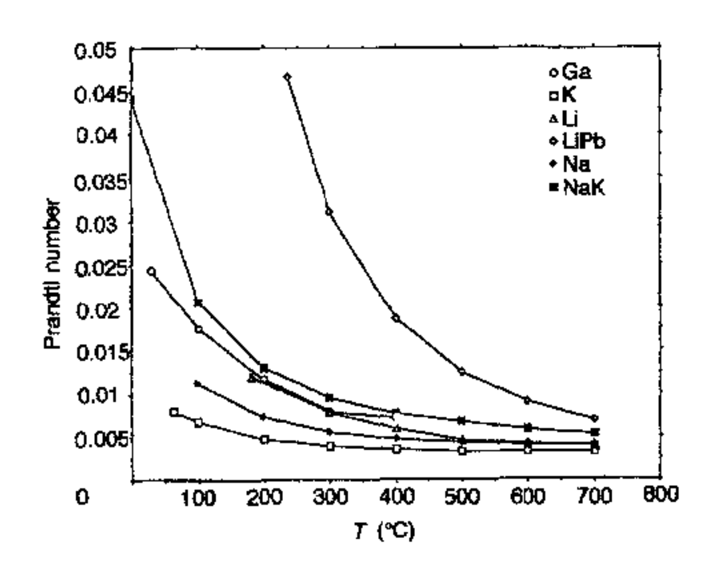


图 10-82 液态金属冷却剂的 Prandtl 数

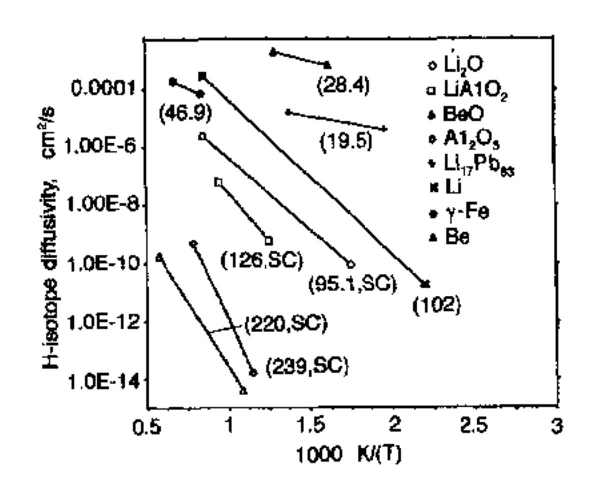


图 10-83 H 同位素在包层材料中的扩散

10.5 绝缘材料

10.5.1 块状绝缘材料

块状绝缘材料优先候选者有 Al_2O_3,MgO,$MgAl_2O_4$(尖晶石)和 BeO。在辐照过程中由于中子损伤,或瞬态,由于吸收电离能量或产生高浓度缺陷,这些绝缘材料的降解可能是永久性的。

在辐照过程中绝缘性能的暂时降级所产生的瞬态损伤受到特别关注,因为在聚变装置产生放射场时就可能立即发生这种性能变化。该效应可能很大,Farnum 等(1992)观察了在 3MeV 质子辐照时在室温单晶 Al_2O_3 交流电导率的显著增加,因为电离能量产生过量的电荷载体。随损伤剂量增加电导率增大,随时间消散;这一效应是因为电子和空穴在缺陷处捕获和复合。

· p. 333 ·

Hodson(1991)已经发现了第一种可能更严重的问题;当绝缘体在电场辐照时电性能,也许还有结构性能变坏。这一现象还没有得到了解,目前世界上几个实验室正在研究。

在近期聚变系统的寿期中子注量还不足以在大多数陶瓷中造成显著的结构损坏。然而 Macor 可加工玻璃陶瓷,可以便宜地制成复杂的绝缘体结构的材料之一,在 4×10^{22} $14MeVn/m^2$(Coghlan 和 Clinard,1991)时有显著的肿胀。因为观察到最终肿胀是因为晶体云母相的生长和玻璃相的致密化,可能由于内应力而使强度大大降低。

对于长期聚变系统中更大的寿命中子注量,大多数陶瓷将经受明显的肿胀和强度损失。Hickman(1966)在~100℃对 BeO 开展的聚变堆辐照实验显示,在低于 ITER 寿命注量 50 倍时,强度损失 80%。强度损失是由于这种非立方陶瓷中单个晶粒的各向异性肿胀和所产生的大量内应力和微裂纹引起的。类似的问题可能影响多晶 Al_2O_3,尽管在寿命末期的注量时仍保持了适用的强度(Tucker 等,1986)。立方 $MgAl_2O_4$ 尖晶石在高剂量裂变中子辐照下(Hurley 等,1981),实际上可能得到强化。然而 Zinkle 和 Kojima(1991)观察到在聚变级的 He/dpa(appm 产生氦/每原子的离位数)条件下,尖晶石晶界有空洞,所以这种陶瓷在聚变环境下是否能用还没有把握。

应该指出,由于材料内部阻止本领吸收了大量的电离能,离子受到中子碰撞离开晶格位置。Dell 和 Goland(1981)对第一壁 Al_2O_3 作了有用的近似,即 $6.1\times10^{15}n/m^2$ 沉积 1Gy。这包括所能吸收的电离能的 1/10 来自相伴的聚变堆 γ 射线,尽管损伤效应不一定可比,因为在中子情况下能量沉积更集中。

10.5.2 窗口材料

· p. 333 ·

聚变系统的候选窗口材料要经受辐照,这可能使透射性能变坏,产生发光,引起尺寸变化,和改变力学性能。根据 Taylor(1988)建议的候选窗口材料有:

——用于远红外线范围的晶态石英。

——用于红外线的 ZnSe。

——用可见光和近紫外线的熔化氧化硅。

——用于紫外线的蓝宝石和氟化锰。

近期设计中窗口开发的工作包括选择抗辐照损伤材料,窗口在高温($T>300$℃)使用时,辐照缺陷可能被不断退火,或低温使用后进行定期缺陷退火,并且巧妙设计窗口使材料虽有改变但不致失效。下面着重讨论 SiO_2 的尺寸变化。该材料的光学损伤在光学纤维一节讨论。

· p. 334 ·

Primak 及合作者(1955,1958,1962,1981)已经证明熔融氧化硅盐和晶体石英在室温时低注量的快中子或 γ 射线辐照会改变尺寸。已经鉴定了三种机制可以造成反应堆辐照下熔融(玻璃相)二氧化硅的尺寸改变:碰撞损伤致密化,γ 射线造成的收缩和随后肿胀和辐照引起的应力释放。图 10-84 显示了这些材料的尺寸变化趋势曲线。原始材料的不均匀性可以造成区域应力中心和宏观尺寸变化。

窗口材料的小尺寸改变可以造成窗口组件的高应力水平。据估计对于目前设计中的

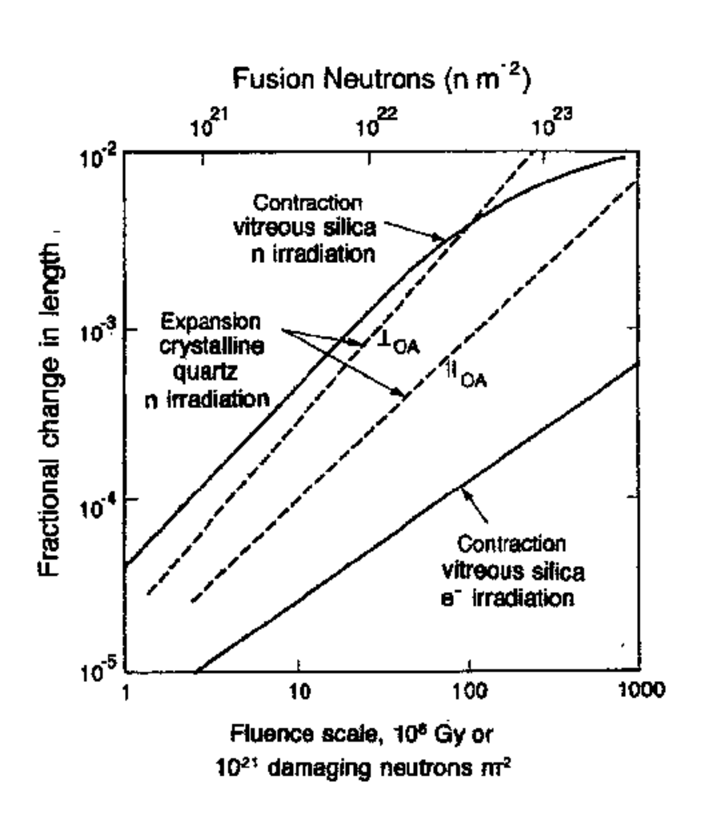


图 10-84 室温时玻璃态氧化硅的收缩和晶态石英的膨胀与裂变中子注量和电离剂量的函数关系。上横坐标表示等效聚变中子注量,QA 表示光轴

窗口组件辐射引起的干涉应变的上限为～5×10^{-4};设计优化可以提高这个限值,使其提高一倍(Taglor,1988)。这样得到的结论为目前设计窗口的注量不能超过～5×10^{21}聚变中子 n/m^2。如果能开发出滑移密封组件,就可以允许有较大的尺寸改变。

10.5.3 光导纤维

基于二氧化硅光导纤维是聚变系统诊断应用的主要候选材料,直径范围为～0.4—2.0μm。与其它玻璃相比这类材料力学性能可行,热稳定和对辐照引起的衰减较不敏感。为了保持其力学和热特性,这些纤维需要涂金属层,而不是用聚合物包层。尽管有这样的技术。辐照引起的色心不能消除,但最近的研究结果使我们对这些缺陷有了更好的理解,已经知道可以把它们控制在一定的程度上(见 Griscom 的评论,1991)。

• p. 335 •

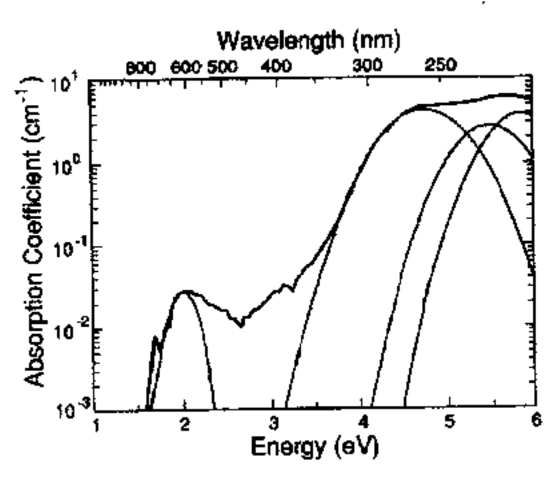


图 10-85 Suprasil WZ 熔融二氧化硅在 2MeV 电子辐照到 10MGy 时的光学吸收

图 10-85 显示了商用高纯度低水分熔融石英在 2MeV 电子辐照后引起的光谱吸收(Fricbele 等,1987)。同时显示了在相关的光学和电子自旋共振(ESR)实验中孤立的

各种色心带的高斯分辨率。后一种技术给出了色心在原子水平的结构信息(Griscom,1990)。

Palma 和 Gagoz(1972)报道了在 5.85eV 带明显的剂量速率依赖性,表明了具有聚变堆速率特性的堆内实验的重要性。这一频带的饱和开始为 1010Gy(Dfeffer,1985)或图 10-85 所示的电离剂量的 1000 倍,因此 SiO_2 纤维的透明度在预期的聚变注量下将严重损坏。

红外区的其它吸收带被暂时认为是由于碱或氢杂质引起的(Friebele 等,1985)。如果这一解释正确,从聚变堆环境中吸收氢同位素将是问题。

光学纤维由不同成份的芯体和包壳玻璃组成,为了实现波导还有~10%的掺杂物。除氟外,通常用于这一目的掺杂物会导致更大的辐照衰减。因此纯二氧化硅芯体和氟掺杂二氧化硅包壳的纤维最适用于聚变诊断应用,当然也应试验 Ge 掺杂氧化硅芯体和纯氧化硅包壳的通信纤维。

最后除了辐照引起的衰减带以外,还有辐照诱发发光带,这可能是由于辐照本身在纤维中传播的光所激发。引起的假光可能掩盖来自等离子体的真光数据信号。特别是 2.7eV 附近的发射带是纯二氧化硅特有的,可以从任何或所有下列现象产生:自捕获激发(Ttoh 等,1988),氧空位(Tohmon 等,1989)或两个对应的硅离子(Skuja 等,1984)。在诊断应用中,发光效应可以通过计算机处理从数据中除去,或采用暴露在相同辐照注量却没有信号光的参考纤维的输出。类似的方法可用于光学吸收带。

10.5.4 反射体

• p. 336 •

反射体(镜)用于 0.3-11μm 和 0.1-5mm 的波长,温度高达 350℃。这些诊断组件根据所反射的波长由各种材料或材料组合构成。可能包括:全金属,全陶瓷或全玻璃;有金属涂层的陶瓷;带电介质涂层的陶瓷或玻璃;涂电介质的金属和有金属涂层的金属。

瞬态损伤可能表现为暂时发光或变暗。永久的性能降级可能来自污染层的变暗沉积,溅射,微裂纹,分解,剥落,肿胀或结构损伤。有些内容已在早先窗口或光学纤维节中有关 SiO_2 材料时讨论过了。

金属也可能遇到各种结构问题,但具有很大塑性的材料对于脆性相关的损伤机制如微裂纹和剥落有较强的抗力。当然金属也没有发光和变暗效应。

10.6 参考文献

Abdou, M., Baker, C., Brooks, J., DeFreece, D., Ehst, D., Mattas, R., Morgan, G. D., Smith, D., Trachsel, C. (1982), *A Demonstration Tokamak Power Plant Study (DEMO)*, Argonne National Laboratory Report ANL/FPP-82-1.

Abdou, M., Gierszewski, P., Tillack, M., Sze, D. K., Bartlit, J., Berwald, D., Grover, J., McGrath, R., Puigh, R., Reimann, J. (1985), *FINESSE Phase I Report*, University of California (Los Angeles), Report PPG-909, UCLA-ENG-85-39.

Almen, O., Bruce, G. (1961), *Nucl. Instrum. Methods 11*, 257, 279.

ASM (1979), *Metals Handbook*, Vol. 2: *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, 9th ed. Metals Park, OH: American Society for Metals.

Attaya, H., et al. (1992), *J. Nucl. Mater. 191–194*, 1469.

Badger, B., et al. (1975), UWMAK-II, Univ. of Wisconsin, UWFDM-122.

Baker, C. C., Abdou, M. A., et al. (1980), *STARFIRE-A Commercial Tokamak Fusion Power Plant Study*, Argonne National Laboratory Report ANL/FPP-80-1.

Baker, C. C., Brooks, J. N., Ehst, D. A., Smith, D. L., Sze, D. K. (1985), *Tokamak Power Systems Studies – FY 1985*, Argonne National Laboratory Report ANL/FPP-85-2.

Baldwin, D. L. (1992), in: *Proc. Int. Workshop on Ceramic Breeder Blanket Interactions*, Clearwater Beach, FL, November 22–23, 1991, p. 43.

Baldwin, D. L., Billone, M. C. (1993), Presentation at *6th Int. Conf. on Fusion Reactor Materials* (ICFRM-6).

Barabash, V. R., et al. (1992), *J. Nucl. Mater. 191–194*, 411.

Baskes, M. I. (1980a), SAND80-8201.

Baskes, M. I. (1980b), *J. Nucl. Mater. 92*, 318.

Baskes, M. I. (1983), DIFFUSE 83, SAND83-8231.

Bates, J. F., Johnston, W. G. (1977), *Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials*. New York: AIME, p. 625.

Billone, M. C. (1991), in: *Beryllium Technology Workshop*, Clearwater Beach, FL: Longhurst, G. (Ed.), EGG-FSP-10017.

Billone, M. C., Baldwin, D. L. (1992), in: *Proc. Int. Workshop on Ceramic Breeder Blanket Interactions*, Tokyo, Japan.

Billone, M. C., Grayhack, W. T. (1988), *Summary of Mechanical Properties Data and Correlations for Li_2O, Li_4SiO_4, $LiAlO_2$, and Be*, Argonne National Laboratory Report ANL/FPP/TM-218.

Billone, M. C., Grayhack, W. T. (1989), *Adv. Ceram. 25*, 15.

Billone, M. C., Lin, C. C., Baldwin, D. L. (1991), *Fusion Technol. 19*, 1707.

Billone, M. C., Attaya, H., Kopasz, J. P. (1992), *Modeling of Tritium Behavior in Li_2O*, Argonne National Laboratory, ANL/FPP/TM-260.

Billone, M. C., Dienst, W., Flament, T., Lorenzetto, P., Noda, K., Roux, N. (1993), *ITER Solid Breeder Blanket Materials Database*, Argonne National Laboratory Report ANL/FPP/TM-263, to be published.

Blewer, S. R., Whitley, J. B. (1983), in: *Proc. 10th Symp. on Fusion Engineering*: Philadelphia, PA: IEEE, p. 1027.

Blewitt, T. H (1958), ORNL-2614, 64.

Borch, N. R. (1979), in: *Beryllium Science and Technology, Vol. 1*: Webster, D., London, G. J. (Eds.). New York: Plenum Press, Chap. 8.

Borders, J. A., Langley, R. A., Wilson, K. L. (1978), *J. Nucl. Mater. 76*, 168.

Boszo, F., Ertl, G., Grunze, M., Weiss, M. (1977), *Appl. Surf. Sci.* 1, 103.

Braganza, C. M., Erents, S. K., McCracken, G. M. (1978), *J. Nucl Mater. 75*, 2201.

Brice, D. K., Doyle, B. L. (1981), *J. Nucl. Mater. 103–104*, 503.

Brice, D. K., Doyle, B. L., Wampler, W. R. (1982), in: *Proc. 5th Int. Conf. on Plasma Surface Interaction in Controlled Fusion Devices*, May 3–5, 1982, Gatlinburg, TN.

Brooks, J. N. (1983), *Nucl. Technol./Fusion 4*, 33.

Brown, W. F., Jr., King, B. (1974), *Aerospace Structural Metals Handbook*. Belfour Stulen.

Burchell, T. D. (1991), in: *Proc. of the US-Japan Workshop Q-142 on High heat Flux Components and Plasma–Surface Interactions for Next Devices*, SAND92-0222.

Bush, S. H. (1965), *Irradiation Effects in Cladding and Structural Material*. Metals Park, OH: American Society for Metals.

Carpenter, G. J. C., Fleck, R. G. (1977), in: *Beryllium 1977*. Paper 26.

Causey, R. A., Doyle, B. L. (1989), unpublished.

Causey, R. A., Elleman, T. S., Verghese, K. (1979), *Carbon 17*, 323.

Causey, R. A., Baskes, M. I., Wilson, K. L. (1986), *J. Vac. Sci. Technol. A4*, 1189.

Chopra, O. K., Smith, D. L. (1981), *J. Nucl. Mater. 103–104*, 651.

Chopra, O. K., Smith, D. L. (1984), *J. Nucl. Mater. 122–123*, 1213.

Chopra, O. K., Smith, D. L. (1986), *J. Nucl. Mater. 141–143*, 566.

Claudson, T. T., Pessl, H. J. (1965), *Irradiation Effects on High Temperature Reactor Structural Materials*, BNWL-23. Battelle Pacific Northwest Laboratory.

Coghlan, W. A., Clinard, F. W., Jr. (1991), *J. Nucl. Mater. 179–181*, 391.

Conn, R., et al. (1994), ARIES-II UCLA Report, in press.

Dalle Donne, M., Sordon, G. (1990), *Fusion Technol. 17*, 597.

Dalle Donne, M., et al. (1991), *Status Report, KfK*

Contribution to the Development of DEMO-relevant Test Blankets for NET/ITER, Part 2: BOT Helium Cooled Solid Breeder Blanket, Kernforschungszentrum Karlsruhe Reports KfK 4928, 4929.
Davis, J. W. (1980–1986), *Materials Handbook for Fusion Energy Systems*, U. S. Department of Energy Report, DOE/TIC-10122.
Davis, J. W., Smith, D. L. (1979), *J. Nucl. Mater. 85–86*, 71.
Dienes, G. J., Damask, A. C. (1961), *J. Nucl. Mater. 3(1)*, 16.
Diercks, D. R., Smith, D. L. (1986), *J. Nucl. Mater. 141–143*, 617.
Dell, G. F., Goland, A. N. (1981), *Radiation Damage Parameters in Multicomponent Nonmetals*, Brookhaven National Laboratory Report, BNL 29615.
Dobson, R. L., Whitley, J. B. (1987), *Erosion Corrosion of Copper in a High Velocity Water Environment*, Sandia National Laboratories, SAND87-0312.
Doyle, B. L. (1981), SAND81-0622; and in: *US INTOR, INTOR/81-1, Vol. 1*, Chap. VII.
Doyle, B. L., Wampler, W. R., Brice, D. K., Picraux, S. T. (1980), *J. Nucl. Mater. 93–94*, 551.
Doyle, B. L., Wampler, W. R., Brice, D. K. (1981), *J. Nucl. Mater. 103–104*, 513.
Dunmur, I. W. (1979), *Beryllium Science and Technology, Vol. 2*, Chap. 9.
Dunmur, I. W., et al. (1977), in: *Beryllium 1977*: 4th Int. Conf. on Beryllium. The Metals Society, paper 35.
Edwards, D. J., et al. (1992), *J. Nucl. Mater. 191–194*, 416.
Ehst, D. A., et al. (1986), *Tokamak Power Systems Study*, ANL/FPP/86-1.
Erents, S. K. (1975), in: *Proc. Int. Conf. on Applications of Ion Beams to Materials*, University of Warwick, U.K.
Erents, S. K., Braganza, C. M., McCracken, G. M. (1976), *J. Nucl. Mater. 63*, 399.
Evans, R. R. V., Weinberg, A. G., Van Thyne, R. J. (1963), *Acta Metall. 11*, 143.
Fabritsiev, S. A., Gosudarenkova, V. A., Potapova, V. A., Rybin, V. V., Kosachev, L. S., Chakin, V. P., Pokrovsky, A. S., Barabash, V. R. (1992), *J. Nucl. Mater. 191–194*, 426.
Farnum, E. H., Kennedy, J. C., Clinard, F. W., Frost, H. M. (1992), *J. Nucl. Mater. 191–194*, 548.
Federici, G., Wu, C. H., Raffray, A. R., Billone, M. C. (1992), *J. Nucl. Mater. 187*, 1.
Fetz, H., Oechsner, H. (1963), in: *Proc. 6th Int. Conf. Phenomènes d'Ionisations dans les Gaz*, Paris, p. 39.
Flament, T., et al. (1992), *J. Nucl. Mater. 191–194*, 163.
Friebele, E. J., Long, K. J., Askins, C. G., Gingerich, M. E., Marrone, M. J., Griscom, D. L. (1985), in: *Critical Reviews of Technology: Optical Materials in Radiation Environments Proc. SPIE*, Vol. 541, Levy, P., Friebele, E. J. (Eds.) Bellingham, WA: SPIE, 70.
Friebele, E. J., Higby, P. L., Tsai, T. E. (1987), *Diffus. Defect Data 53*, 203.
Fukumoto, K., Kinoshita, C., Abe, H., Shinohara, K., Kutsunada, M. (1991), *J. Nucl. Mater. 179–181*, 935.
Fullerton-Batten, R. C., Hawk, J. A. (1977), in: *Beryllium 1977*: 4th Int. Conf. on Beryllium. The Metals Society, paper 49.
Gelles, D. S., Thomas, L. E. (1984), *Ferritic Steels for Use in Nuclear Energy Technologies*. Warrendale, PA: TMS/AIME p. 559.
Gohar, Y. (1981), ANL, unpublished results.
Gorodetsky, A. E., Zakharov, A. P., Sharapov, V. W., Alimov, V. Kh. (1980), *J. Nucl. Mater. 93–94*, 588.
Gorynin, I. V., Fabritsiev, S. A., Rybin, V. V., Kasakov, V. A., Pokrovsky, A. S., Barabash, V. R., Prokofiyev, Y. G. (1992a), *J. Nucl. Mater. 191–194*, 401.
Gorynin, I. V., et al. (1992b), *J. Nucl. Mater. 191–194*, 421.
Grieger, G., Mori, S., Stacey, W. M., Jr., Kadomtser, B. B., et al. (1988), *International Tokamak Reactor*, Phase Two A, Part II, Report of the International Tokamak Reactor Workshop held in five sessions in Vienna from 1985 to 1987. Vienna: International Atomic Energy Agency.
Griscom, D. L. (1990), in: *Glass: Science and Technology*, Vol. 4B: Uhlmann, D. R., Kreidl, N. J. (Eds.). Boston: Academic Press, p. 151.
Griscom, D. L. (1991), *J. Ceram. Soc. Jpn. 99*, 923.
Grossbeck, M. L. (1991), *J. Nucl. Mater. 179–181*, 568.
Grossbeck, M. L., Liu, K. C. (1982), *J. Nucl. Technol. 58*, 538.
Grossbeck, M. L., et al. (1990), *American Society for Testing and Materials, Special Technical Publication* ASTM-STP 1046, Vol. II. p. 537.
Gupta, C. K., Krishnamurthy, N. (1992), *Extractive Metallurgy of Vanadium*. Amsterdam: Elsevier.
Hall, R. O. A., Martin, D. G. (1981), *J. Nucl. Mater. 101*, 172.
Hechtl, E., Bohdansky, J., Roth, J. (1981), *J. Nucl. Mater. 103–104*, 333.
Hesketh, R. V. (1967), *Collapse of Vacancy Cascades to Dislocation Loop*, Battelle National Laboratory, BNL 50083, p. 389.
Hickman, B. S. (1966), in: *Studies in Radiation Effects, Series A, Physical and Chemical*, Vol. 1: Dienes, G. J. (Ed.). New York: Gordon and Breach, p. 72.
Hodgson, E. R. (1991), *J. Nucl. Mater. 179–181*, 383.
Holdren, J. P., et al. (1989), *Environmental, Safety and Economic Aspects of Magnetic Fusion Energy*, UCRL-53766.
Hollenberg, G. W. (1987), in: Fusion Reactor Materials Semiannual Progress Report for Period Ending September 30, 1986, DOE/ER-0313/1, 373–380.
Hucks, P., Flaskamp, K., Vietzke, E. (1980), *J. Nucl. Mater. 93–94*, 558.
Hull, A. B., Purdy, I., Loomis, B. A. (1992), in: *Proc. Fifth Int. Conf. on Fusion Reactor Materials (ICFRM-5)*, Clearwater FL.
Hurley, G. F., Kennedy, J. C., Clinard, F. W., Jr.,

Youngman, R. A., McDonnell, W. R. (1981), *J. Nucl. Mater. 103–104*, 761.

IAEA (1991), *ITER Tokamak Device*, ITER Documentation Series, No. 25. Vienna: International Atomic Energy Agency.

Itoh, C., Tanimura, K., Itoh, N. (1988), *J. Phys. C: Solid State Phys. 21*, 4693.

Jones, P. M. S., Gibson, R. (1967), *J. Nucl. Mater. 21*, 353.

Jones, R. H., et al. (1992), *J. Nucl. Mater. 191–194*, 75.

Kalinin, G. M. (1991), *J. Nucl. Mater.* 1193–1198.

Kangilaski, M. (1971), *Radiation Effects Design Handbook, Section 7, Structural Alloys*, NASA CR-1873.

Kirk, M. A., Robertson, I. M., Vertano, I. S., Jenkins, M. L., Funk, L. L. (1986), in: *Radiation Induced Changes in Microstructure*: Garner, F. A., Packan, N. M., Kumar, A. S. (Eds.). Philadelphia: ASTM, pp. 48–69.

Klueh, R. L. (1992), *J. Nucl. Mater. 191–194*, 116.

Klueh, R. L., Alexander, D. J. (1992), *J. Nucl. Mater. 191–194*, 896.

Klueh, R. L., Maziasz, P. J. Vitek, J. M. (1986), *J. Nucl. Mater. 141–143*, 960.

Kohyama, A., et al. (1992), *J. Nucl. Mater. 191–194*, 37.

Kopasz, J. P., Seils, C. A., Johnson, C. E. (1993), in: *Int. Workshop on Ceramic Breeder Blanket Interactions*, Tokyo, Japan, October 26–29, 1992.

Kuroda, T., et al. (1991), *ITER Plasma Facing Components*, ITER Documentation Series, No. 30. Vienna: International Atomic Energy Agency.

Laegreid, N., Wehner, G. K. (1961), *J. Appl. Phys. 32*, 365.

Langley, R. A., Blewer, R. S., Roth, J. (1978), *J. Nucl. Mater. 76–77*, 313.

Lauritzen, T., et al. (1981), *Irradiation Induced Embrittlement of Some High Nickel Alloys*, General Electric Rpt. GEFR-00576.

Liu, K. (1981), *J. Nucl. Mater. 103 and 104*, 913.

Loomis, B. A., Smith, D. L. (1992), *J. Nucl. Mater. 191–194*, 84.

Maeda, S., Mohri, M., Hashiba, M., Yamashina, T., Kaminsky, M. (1981), *J. Nucl. Mater. 103–104*, 445.

Makin, M. J., Minter, F. J. (1959), *Acta. Metall. 7*, 361.

Malang, S., Leroy, P., Casini, G. P., Mattas, R. F., Strebkov, Yu. (1991), *Fusion Eng. Des. 16*, 95.

Maroni, V. A., Cairns, E. J., Cafasso, F. A. (1973), *A Review of the Chemical, Physical, and Thermal Properties of Lithium that are Related to Its Use in Fusion Reactors*, Argonne National Laboratory Report ANL-8001.

Materials Advisory Board (1963), *Evaluation Test Methods for Refractory Metal Sheet Specimens*, Report MAB-192-M. Washington, DC: Materials Advisory Board, National Academy of Sciences.

Mayerhofer, U. (1986), Diploma Thesis, Technical University of Munich.

Maziasz, P. J. (1985), *J. Nucl. Mater. 133/134*, 134.

Maziasz, P. J., Klueh, R. L. (1989), American Society for Testing and Materials, Special Technical Publication, *ASTM-STP-1046*, p. 35.

Mishima, Y., Ishino, S., Shiozawa, S. (1977), in: *Beryllium 1977*, Paper 25.

Najmabadi, F., Conn, R. W. (1991), *The ARIES I Tokamak Reactor Study*, UCLA-PPG-1323.

Nardi, C. (1991), *Status of Knowledge About the Beryllium Swelling by Neutron Irradiation*, ENEA Report, ISSN/1120-5598.

Nesmeyanov, An. N. (1963), *Vapor Pressure of the Elements*, translated by J. I. Carasso, New York: Academic Press.

Noda, K., Billone, M. C., Dienst, W., Flament, T., Lorenzetto, P., Roux, N. (1990), *Summary Report for the ITER Specialists' Meeting on Blanket Materials Data Base*, ITER Technical Memorandum.

Odette, G. R., Lucas, G. E. (1992), *J. Nucl Mater. 191–194*, 53.

Palma, G. E., Gagoz, R. M. (1972), *J. Phys Chem. Solids 33*, 177.

Peterson, D. T. (1982), U.S./DOE Report ER-0045/8, 304.

Peterson, D. T., Hull, A. B., Loomis, B. A. (1992), in: *Proc. 5th Int. Conf. on Fusion Reactor Materials (ICFRM-5)*, Clearwater, FL.

Petukhov, V. A., Chekhovskoi, V. Ya. (1972), *High Temp.-High Pressures 4*, 671.

Pfeffer, R. L. (1985), *J. Appl. Phys. 57*, 5176.

Piet, S. J., Cheng, E. T., Porter, L. J. (1990), *Fusion Technol.*, 636.

Pionke, L. J., Davis, J. W. (1979), *Technical Assessment of Niobium Alloys Data Base for Fusion Reactor Applications*, USDOE RPT C00-4247-2.

Primak, W. (1958), *Phys. Rev. 110*, 1240.

Primak, W. (1981), *Radiation Damage in Diagnostic Window Materials for TFTR*, ANL/FPP/TM-146.

Primak, W., Edwards, E. (1962), *Phys. Rev. 128*, 2580.

Primak, W., Fuchs, L. H., Day, P. (1955), *J. Am. Ceram. Soc. 38*, 135.

Rendulic, K. D., Winkler, A. (1978), *Surf. Sci. 74*, 318.

Rohrig, H. D., Fischer, P. G., Hecker, R. (1976), *J. Am. Ceram. Soc. 59*, 316.

Rosenberg, D., Wehner, G. K. (1962), *J. Appl. Phys. 33*, 1842.

Roth, J. Bohdansky, J., Blewer, R. S., Ottenberger, W., Borders, J. (1979), *J. Nucl. Mater. 85–86*, 1077.

Roth, J., Bohdansky, J., Martinelli, P. A. (1981), in: *Proc. Int. Conf. on Ion Beam Modification of Materials*, Budapest.

Roth, J., Bohdansky, J., Wilson, K. L. (1982), in: *Proc. 5th. Int. Conf. on Plasma Surface Interactions*, Gatlinburg, TN.

Roth, J., Bohdansky, J., Ottenberger, W. (1989), *J. Nucl. Mater. 165*, 193.

Ruther, W. E., Kassner, T. F. (1993), USDOE Rpt. ER-0313/14, 395.

Rybin, V. V., Smith, D. L. (1992), *J. Nucl. Mater. 191–194*, 30.

Sannen, L., De Raedt, Ch. (1992), in: *17th SOFT Conference*, Rome, Italy.

Scherzer, B. M. U., Behrisch, R., Eckstein, W., Littmark, U., Roth, J., Sinha, M. K. (1976), *J. Nucl. Mater. 63,* 100.
Skuja, L. N., Streletsky, A. N., Pakovich, A. B. (1984), *Solid State Commun. 50,* 1069.
Smith, D. L., et al. (1982), *US FED-INTOR Activity, Chapter VII – Impurity Control and First Wall Engineering,* Materials Data Base, USAFED-INTOR/82-1.
Smith, D. L., Morgan, G. D., et al. (1984), *Blanket Comparison and Selection Study,* Argonne National Laboratory Report, ANL/FPP/84-1; *Fusion Technol. 8,* 10 (1985).
Smith, D. L., et al. (1985), *J. Nucl. Mater. 135,* 125.
Smith, D. L., et al. (1990), *U. S. Contribution on Plasma Facing Components,* ITER-TN-PC-1-0-U-2, Garching, Germany.
Smith, D. L., Altovsky, I. V., Barabash, V. R., Beston, J., Billone, M., Boutard, J. L., Burchell, T., Davis, J., Fabritsiev, S. A., Grossbeck, M., Hassanein, A., Kalinin, G. M., Lorenzetto, P., Mattas, R., Noda, K., Nygren, R., Odintsov, N. V., Rybyn, V. V., Takatsu, H., Vinokurov, V. P., Watson, R., Wu, C. (1991 a), *ITER Blanket, Shield and Material Data Base, Part B (Material Data Base),* ITER Report No. 29, IAEA/ITER/DS/29. Vienna: International Atomic Energy Agency.
Smith, D. L., Antipenkov, A., Baker, C., Billone, M., Daenner, W., Gohar, Y., Kuroda, T., Lorenzetto, P., Maki, Y., Mori, S., Raffray, A., Shatalov, G., Sidorov, A., Simbolotti, G., Sviatoslavsky, I., Takatsu, H., Yoshida, H. (1991 b), in: *Proc. of the 13th Int. Conf. on Plasma Physics and Controlled Nuclear Fusion Research,* International Atomic Energy Agency, Washington D. C., 1–6 October 1990.
Smith, J. N., Meyer, C. H., Layton, J. K. (1977), *J. Nucl. Mater. 67,* 234.
Smolik, G. R., Merrill, B. J., Wallace, R. S. (1992), in: *Proc. 5th Int. Conf. on Fusion Reactor Materials (ICFRM-5),* Clearwater, FL, U.S.A., November 17–22, 1991, Part A, p. 153.
Sone, K., McCracken, G. M. (1982), in: *Proc. 5th Int. Conf. on Plasma Surface Interactions in Controlled Fusion Devices,* May 3–5, 1982, Gatlinburg, TN.
Southern Research Institute (1966), *Report on the Mechanical and Thermal Properties of Tungsten and TZM Sheet Produced in the Refractory Metal Sheet Rolling Program – Part 1,* Southern Research Institute, Rpt. No. AD-6386-31.
Steichern, J. M. (1976), *J. Nucl. Mater. 60,* 13.
Stoller, R. E., et al. (1988), *J. Nucl. Mater. 155–157,* 1328.
Suiter, D. J. (1983), *Lithium Based Ceramics for Tritium Breeding Applications,* McDonnell Douglas Astronautics Company Report MDC E2677 (UC-20).
Sullivan, J. D., Brayman, C. L., Verrall, R. A., Miller, J. M., Gierszewski, P. J., Londry, F. (1991), *Fusion Eng. Des. 17,* 79.
Tanabe, T. (1991), in: *Proc. of US-Japan Workshop Q-142 on High Heat Flux Components and Plasma–Surface Interactions for Next Devices,* SAND92-0222.
Tanabe, T., Saito, N., Etoh, Y., Imoto, S. (1981), *J. Nucl. Mater. 103–104,* 483.
Taylor, A. (1988), *Report on the Survivability of Diagnostic Windows for the CIT Reactor,* Argonne National Laboratory, Fusion Power Program Internal Document.
Tietz, T. E., Wilson, J. W. (1965), *Behavior and Properties of Refractory Metals.* Standard, CT: Stanford University Press.
Tipton, C. R., Jr. (Ed.) (1960), *Reactor Handbook, Vol. I,* New York: Interscience.
Tohmon, R., Shimogaichi, Y., Mizuno, H., Ohki, Y., Nagasawa, K., Hama, Y. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62,* 1388.
Touloukian, Y. S., Buyco, E. H. (1970), in: *Thermophysical Properties of Matter,* Vol. 4: New York: IFI/Plenum.
Touloukian, Y. S., Powell, R. W., Ho, C. Y., Klemens, P. G. (1970), in: *Thermophysical Properties of Matter,* Vol. 1: New York: IFI/Plenum.
Touloukian, Y. S., Powell, R. W., Ho, C. Y., Nicolaou, M. C. (1973), in: *Thermophysical Properties of Matter,* Vol. 10, New York: IFI/Plenum.
Tucker, D. S., Zocco, T., Kise, C. D., Kennedy, J. C. (1986), *J. Nucl. Mater. 141–143,* 401.
Van Witzenburg, W., Bruyne, H. J. (1993), *Effects of Irradiation on Materials,* ASTM-STP-1175.
Van Witzenburg, W., DeVries, E. (1990), *Effects of Irradiation on Materials,* ASTM-STP-1125.
Walter, K. H., Kienberger, K. H., Lange, G. (1973), *J. Nucl. Mater. 48,* 287.
Wampler, W. R. (1984), *J. Nucl. Mater. 122/123,* 1598.
Wampler, W. R., Magee, C. W. (1981), *J. Nucl. Mater. 103–104,* 509.
Watson, R. D. (Ed.) (1989), *ITER Divertor Engineering Design,* Summary of June–October Joint Working Session, ITER-TN-PC-8-9-1.
Wehner, G. K. (1957), *Phys. Rev. 108,* 35.
Wehner, G. K. (1962), General Mills Report No. 2309.
Wienhold, P., Ali-Khan, I., Dietz, K. J., Profant, M., Waelbroeck, F. (1979), *J. Nucl. Mater. 85–86,* 1001.
Wienhold, P., Profant, J., Waelbroeck, F., Winter, J. (1980), *J. Nucl. Mater. 94,* 866.
Wiffen, F. W. (1973), *Nuclear Metallurgy,* Vol. 18, The Metallurgical Society – AIME, p. 176–197.
Wilkinson, W. D. (1969), *Properties of Refractory Metals.* New York: Gordon and Breach.
Williams, J. M., Hinkle, N. E., Eatherly, W. P. (1972), ORNL/TM-3917.
Wilson, K. L. (1984), *Nucl. Fusion Special Issue 1984,* Langley, R. A. et al. (Eds.), p. 28.
Wilson, K. L., Baskes, M. I. (1978), *J. Nucl. Mater. 76–77,* 291.
Yang, W. J. S., Hamilton, M. L. (1984), *J. Nucl. Mater. 122/123,* 748.
Yih, S. W. H., Wang, C. T. (1979), *Tungsten: Sources, Metallurgy, Properties and Applications.* New York: Plenum Press.
Yoshida, H. (1990), *Experimental Studies on Blanket*

in JAERI, ITER Rpt. ITER-IL-BL-5-0-2.
Zinkle, S. J., Kojima, S. (1991), *J. Nucl. Mater. 179–181*, 395.

11　混合氧化物燃料棒的性能

Alvin Boltax

Reactor Materials Technology(Formerly with Westinghouse Energy Systems)Pittsburgh,PA,U. S. A.

(应诗浩 译　周邦新 校)

目　录

符号与缩语表

D,D_0	包壳直径,零载荷时包壳直径
F	燃料体积
L,L_0	燃料棒长度,零载荷时燃料棒长度
P	气腔体积

Q	线功率密度
T	温度
V	体积
X	燃料棒的轴向位置
AES	日本原子能学会
ANL	阿贡国立实验室
ANS	美国核学会
BNES	英国核能学会
BOF	燃料棒的底部
CDE	堆芯示范实验
CDF	累积损伤份额
CRBR	克林奇(Clinch)河增殖堆
DFA	驱动燃料组件
DFR	唐瑞(Dounreary)快中子堆
DOE	美国能源部
dpa	每个原子的离位次数
EBR-Ⅱ	实验增殖堆-Ⅱ
EFR	欧洲快中子堆
EOL	寿期末
FCCI	燃料与包壳化学相互作用
FCMI	燃料与包壳机械相互作用
FFTF	高通量试验堆
FMS	铁素体/马氏体钢
Fs	钚(裂变产物与铀的合金)
GCR	气冷堆
HCDA	假想堆芯毁损事故
IFR	一体化快堆
LMR	液态金属堆
LWR	轻水堆
ODS	氧化物弥散强化
O/M	氧/金属原子比
PFR	原型快堆
PIE	辐照后检查
PNC	日本动燃团(动力堆和核燃料开发公司)
PPS	核电站保护系统
PRISM	新的小型模块式动力堆
RBCB	包壳破裂后运行

SOL	寿期初
TD	理论密度
TOF	燃料棒顶部
TREAT	反应堆瞬态试验,瞬态试验反应堆

·p. 344·

11.1 引　言

本章主要介绍核反应堆燃料性能,重点是钠冷液态金属反应堆(LMR$_s$)中混合氧化物(U. Pu)O_2 燃料的性能;随设计和运行条件变化的燃料棒力学和化学性能。

一般的核反应堆燃料与装在金属包壳中的圆柱形可裂变材料芯块构成的燃料棒性能有相似的特性。在所有的核燃料中,裂变一般产生两个质量数集中在 93 和 140 附近的裂变产物原子。图 11-1 示出 U235 热中子裂变产生的裂变产物质量分布。(在快堆中 U235 与 Pu239 的裂变产物分布也相似)。核燃料中高能裂产物是产生下列重要现象的原因:

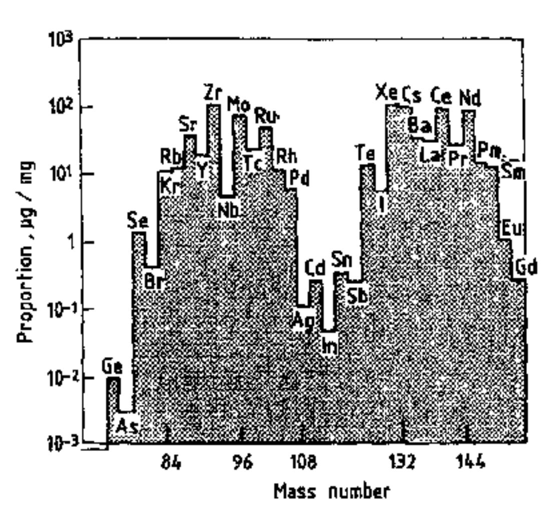


图 11-1　^{235}U 热中子裂变的裂变产物质量分布

——燃料生长和肿胀。

——燃料塑性变形加速。

——气态裂变产物(Xe 和 Kr)释放。

——不挥发裂变产物积累。

——挥发性裂变产物(即 Cs,I,Te 等)释放。

——在温度和温度梯度作用下燃料显微组织变化。

虽然与反应堆类型和功能有关,但核燃料几乎都是包在不能裂变的结构材料中。表 11 1 列出反应堆类型、功能、燃料类型和结构(包壳)材料的一些例子。

·p. 345·

表 11-1　核反应堆类型、功能、燃料和包壳

反应堆	冷却剂	功能	燃料	包壳
轻水堆(LWR)	加压的水	电站	UO_2	锆合金
液态金属堆(LMR)	钠	电站	$(U,Pu)O_2$	不锈钢
			(U,Pu)C	
			(U,Pu)N	
			U-Pu-Zr	
	锂	空间电站	UN	耐热金属
气冷堆(GCR)	氦气	电站	UO_2	热解炭
	氢气	核推进器	UO_2	热解炭

LWR 是应用最广的核反应堆。主要工业国家发电能力的 10%—75%来自 LWR(在美国占 20%,在法国占 75%)。新近出版了关于水冷核电站反应堆锆合金包壳燃料发展现状的报告(Simnad,1989;还可见本卷第 3 章)。

目前世界上有 12 座 LMR 在运行。表 11-2 列出这些堆及其燃料棒设计的简要说明。混合氧化物燃料在液态金属反应堆中用得最广。在包括氧化物燃料加工,辐照试验和燃料

后处理在内的轻水堆技术获得成功应用后，才选用了混合氧化燃料。

表 11-2　计划的和正在运行的液态金属堆

国家	堆	燃料	包壳	燃料棒直径(mm)
美国	EBR-Ⅱ	U Fs	316	5.8
	FFTF	$(U,Pu)O_2$	316	5.8
	(PRISM)[b]	U—Pu—Zr	HT－9	6.7
法国	凤凰堆	UO_2, $(U,Pu)O_2$	316	6.6
	超凤凰堆	$(U,Pu)O_2$	316 Ti	8.5
	(EFR)[b]	$(U,Pu)O_2$	15.15Ti 或 PE16	8.5
英国	PFR	$(U,Pu)O_2$	316	5.8
德国	KNK-Ⅱ	$(U,Pu)O_2$	15.15Ti	6.0
	SNR-300	$(U,Pu)O_2$	15.15Ti	6.0
俄罗斯	BR-10	PuO_2	316Nb	5.0
	BOR-60	UO_2	316Nb	6.0
	BN-350	UO_2, $(U,Pu)O_2$	316Nb	6.1
	BN-600	UO_2, $(U,Pu)O_2$	316Nb	6.9
日本	JOYO	$(U,Pu)O_2$	316	6.3
	MONJU[a]	$(U,Pu)O_2$	PNC316	6.5
	(DFBR)[b]	$(U,Pu)O_2$	铁素体式高镍奥氏体	
印度	RBTR	$(U,Pu)C$	316	5.1

a. 正在建造； b. 处在设计阶段。

在美国，LMR 目前的开发工作集中在金属型燃料上，特别是 U-Pu-Zr 三元合金燃料体系和一体化快堆(IFR)(Till, 1990)。IFR 满足美国的非能动安全特性、燃料循环、防止核扩散和放射性废物处理方面的设计准则。在第一章总结了金属型燃料开发工作的现状。

· p. 346 ·

本章从燃料棒和组件的设计(11.2 节)开始介绍 LMR 混合氧化物燃料。本章的大部分篇幅介绍稳态时燃料的性能(11.3 节)，包括历史回顾，从初期用试生产的燃料芯块和工业上已有的包壳材料做成的 LMR 燃料元件进行辐照试验，到目前用特殊设计的包壳材料做成的高燃耗原型堆燃料。本章其余篇幅讨论混合氧化物燃料棒的瞬态性能(11.4 节)和燃料棒性能程序开发(11.5 节)，最后是结论和 LMR 燃料将来发展展望(11.6 节)。

11.2　燃料棒和组件设计

LMR 堆芯，如图 11-2 所示，由紧密排列的六角形截面燃料组件和增殖组件构成。在六角形套管内燃料棒以三角形排列，使燃料占的体积份额尽可能大。原型 LMR 燃料组件的燃料棒由包在不锈钢包壳内的 1 米长混合氧化物芯块柱(典型成分为 75% UO_2 加 25% PuO_2)组成。燃料柱的上面和下面是由 UO_2 芯块构成的上、下轴向增殖区。在燃料棒内有贮存释放的裂变气体(Xe 和 Kr)的空腔。空腔体积约与燃料芯块的体积相同。表 1.2 列出燃料棒设计的一些例子。

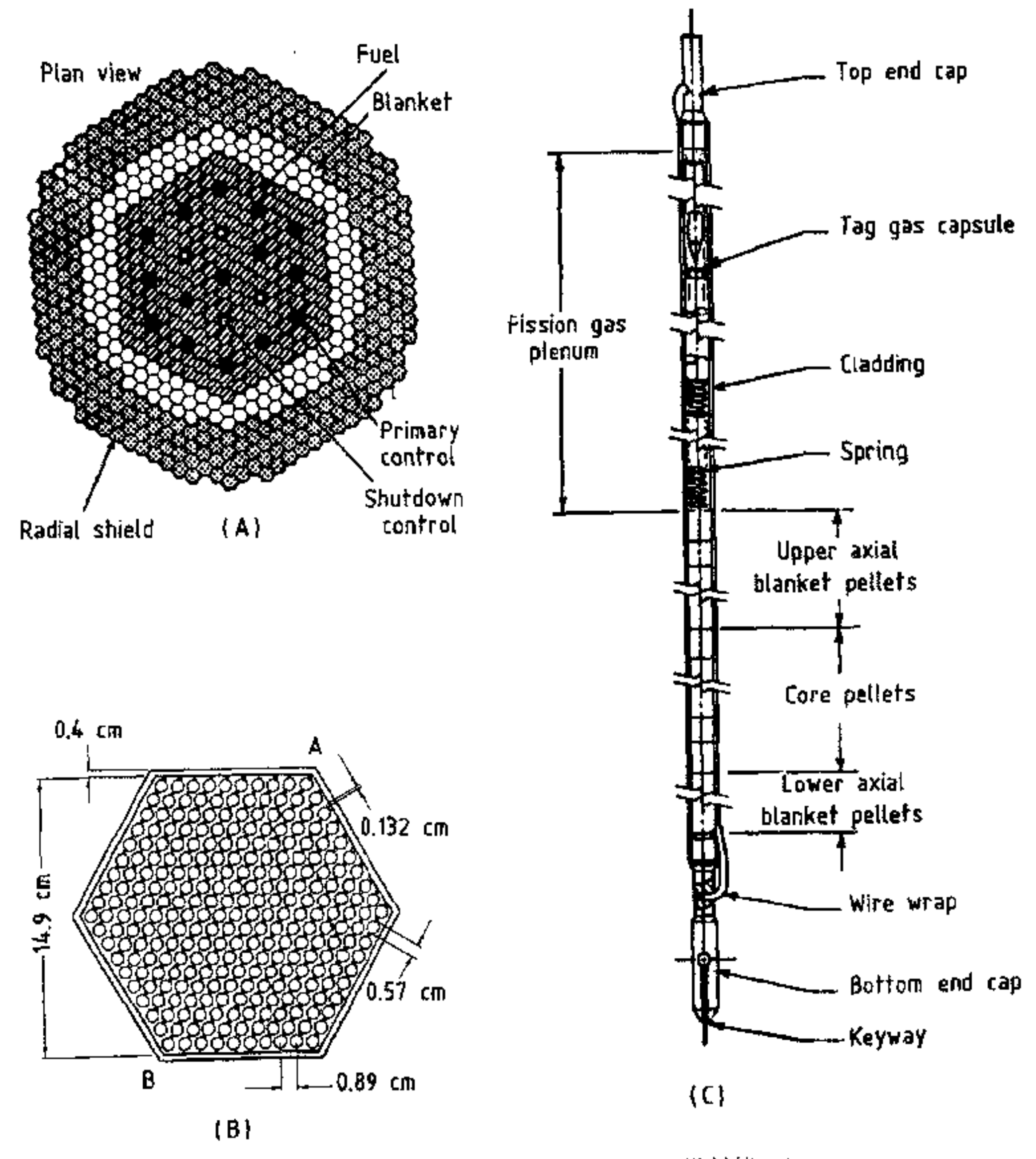


图 11-2 LMR 堆芯(A)、燃料组件(B)和燃料棒(C)

· p. 347 ·

用格架或绕在每根燃料棒上的绕丝使燃料棒在不锈钢套管内定位和相互隔开。LMR 燃料棒之间的间隙是很重要的，因为当燃料棒相互靠近或接触时就可能发生局部过热和包壳破裂。燃料组件套管起下列作用：

——为燃料棒提供机械支撑和以单元组件形式把棒装入堆芯。

——套管能迫使钠流过燃料棒并对单个组件配流，以便调节冷却剂出口温度。

——套管为燃料棒破损扩展到相邻组件提供了安全屏障。

燃料棒和组件的耐辐照性能与特定的设计和运行参数的关系极为密切。燃料棒的关键设计参数是：包壳材料的成分和显微组织，包壳直径和壁厚，燃料组成(Pu 含量，O/M 比)，密度和尺寸(实心的还是环状芯块)。燃料棒关键运行参数是：线功率密度，包壳最高温度，快中子通量和运行寿期(燃耗和注量)。

LMR 燃料棒的典型设计是 20%冷加工的 316 型不锈钢(CW316)包壳管，外径 6mm，

壁厚0.4mm，90%到95%T.D.的实心混合氧化物燃料芯块。芯块与包壳的径向间隙约为0.15mm。混合氧化物燃料是75%UO_2和25%PuO_2的固溶体，其总的氧对金属(U+Pu)原子比为1.96—1.99。如前所述，空腔对燃料的体积比接近或超过1，所以在寿期末(EOL)，裂变气体的压力约小于10MPa。燃料棒典型的线功率水平为30—40kW/m，这时包壳温度的范围是370℃(入口)到650℃(出口)。最高快中子通量在$(2—4)\times10^{15}$(n/cm^2)/s(E>0.1MeV)之间。若运行寿期为3年，则燃料的最大燃耗接近10%(10%的U加Pu原子发生裂变)，快中子注量水平为2.0×10^{23}n/cm^2。

2×10^{23}n/cm^{2}的快中子注量相当于在三年辐照期间每个原子从它的晶格位置移开100次。因此说，快中子注量2×10^{23}n/cm^2(E>0.1MeV)相当于100dpa。这样高的注量水平能在包壳材料中产生各种辐照效应，例如空泡肿胀、堆内蠕变和包壳的力学性能变化(屈服和拉伸强度，韧性和持久性能)。第6章和本章的随后章节将对这些现象提供更多的知识。

• p.348 •

燃料棒的基本功能是向冷却剂提供裂变能，同时在正常和异常反应堆运行工况下保持完整性和尺寸相当稳定；在燃料棒直径增大约10%和轴向生长百分之几的情况下，燃料组件仍能满意运行。燃料棒包壳失效或破裂时会把贮存的裂变气体释放出来，并且最后使冷却剂(钠)进入燃料棒。在低温(<1000℃)，钠就能与混合氧化物燃料反应，生成低密度化合物。在包壳裂口附近，这种低密度化合物能使燃料棒发生大的尺寸膨胀。燃料棒破裂后的运行称为包壳破裂后运行(RBCB)。第3章讨论RBCB试验结果。

燃料棒设计和运行参数选择的目的是使燃料棒尺寸不稳定性和破裂尽可能小。为了达到预定的反应堆可靠性，破损概率希望低于0.01%。11.3节详细讨论LMR燃料棒尺寸和破损行为的试验结果。

11.3 混合氧化物燃料稳态性能

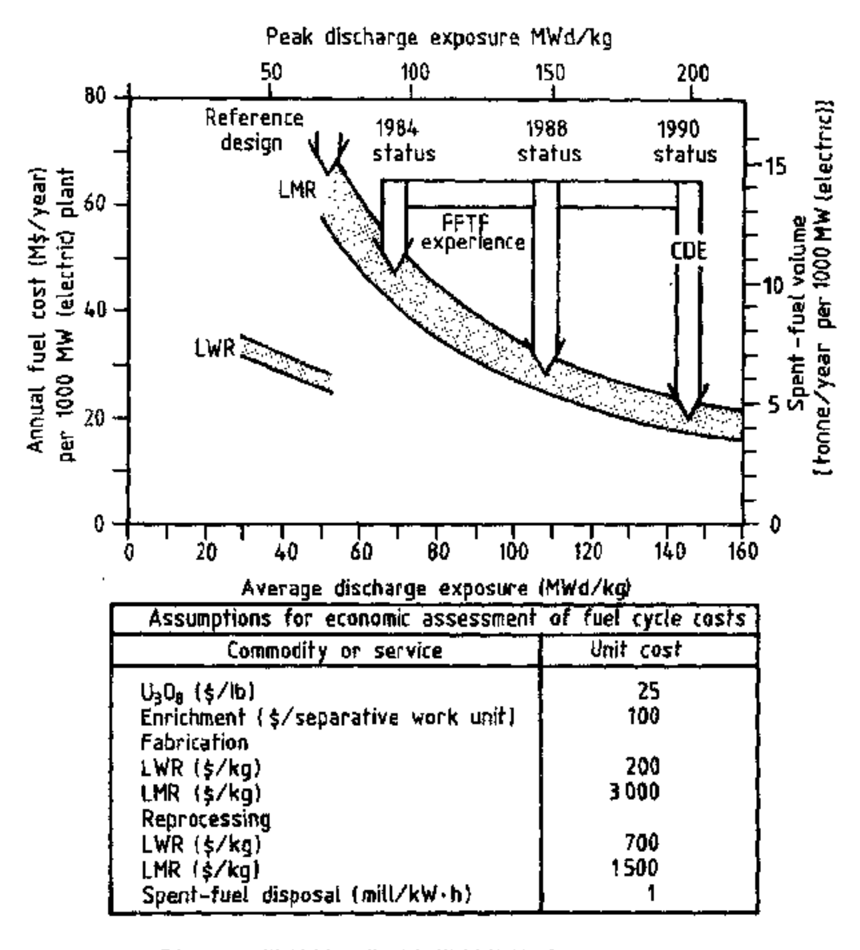
使LMR尽早投入应用的关键是，燃料循环和基本建设费用能与LWR的竞争。图11-3(Jacobi，1989)示出逐渐向经济上可竞争的燃料循环费用发展趋势。在80年代的十年期间，混合氧化物的平均和峰值卸料燃耗获得稳步增高，到1990年峰值燃耗已超过20%(200000MWD/MTM)(Baker等，1991)。

• p.319 •

下面将回顾混合氧化物燃料的发展过程，重点介绍包壳的力学性能与燃耗的关系。首先介绍初期用工业生产不锈钢作包壳的燃料棒，在小型试验堆中辐照得到的堆内使用性能。这些小型试验堆是EBR-Ⅱ(美国)，狂想曲堆(法国，已关闭)和唐瑞快堆(英国，已关闭)。这以后，混合氧化物燃料和下列两个重要方面同时得到了发展：能达到高燃耗的先进包壳材料开发和大型原型堆[即FFTF(美国)，凤凰堆(法国)和PFR(英国)]的建造和运行。

11.3.1 早期燃料性能试验结果(1965—1972)

混合氧化物燃料棒的早期快中子辐照试验结果示于图11-4(Hanson和Roake，



Assumptions for economic assessment of fuel cycle costs	
Commodity or service	Unit cost
U_3O_8 ($/lb)	25
Enrichment ($/separative work unit)	100
Fabrication	
LWR ($/kg)	200
LMR ($/kg)	3000
Reprocessing	
LWR ($/kg)	700
LMR ($/kg)	1500
Spent-fuel disposal (mill/kW·h)	1

图 11-3 燃料循环费用与燃耗的关系(Jacobi,1989)

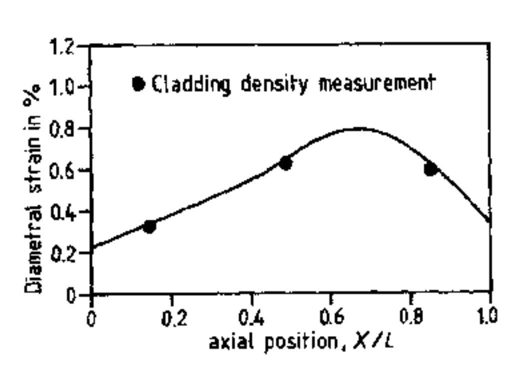


图 11-4 EBR-Ⅱ混合氧化物燃料棒的径向应变(304 型不锈钢包壳,3%燃耗,$5.5\times10^{22}n/cm^2$,引自 Hanson 和 Roake,1971)

1971).燃料棒的包壳是经固溶处理的 304 型不锈钢,线功率为 20kW/m,最大包壳温度为 455℃,峰值燃耗为 3%,峰值快中子注量为 $5.5\times10^{22}n/cm^2$。包壳直径变化在燃料柱长度($L=343mm$)的 $\frac{2}{3}$($X/L=0.66$)附近达最大,约为 0.8%。在进行燃料棒破坏性检查时,测量了三段包壳的密度,见图 11-4,由于产生空泡使包壳密度发生变化,从而使包壳的尺寸发生变化。包壳合金肿胀的详细讨论见第 6 章。

图 11-5(Lambert 等,1971)是早期数据的另一个例子,这种燃料棒用固溶处理 316 不锈钢作包壳,线功率较高(寿命初期为 48kW/m,时间平均值为 43kW/m),峰值包壳温度为 538℃,峰值燃耗为 10.9%,峰值快中子注量为 $8.8\times10^{22}n/cm^2$,外形轮廓测量数据表明两个重要结果:最大包壳尺寸变化为 4%(在 $X/L=0.5$ 处)和较大的包壳椭圆形。包壳绕丝为直径 0.91mm 的不锈钢丝,轴向螺距为 51mm。包壳的椭圆形反映了由于空泡肿胀引起的燃料棒膨胀受到绕丝局部约束而发生周期性变形。

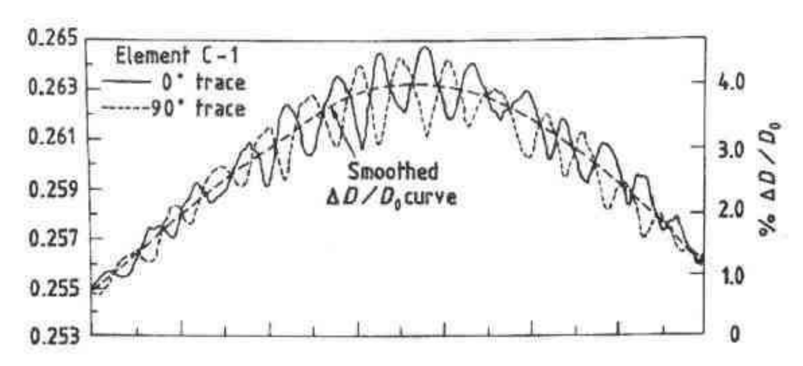


图 11-5　绕丝的混合氧化物燃料棒经高燃耗后的径向应变(316L 包壳,10.9%燃耗,$8.8\times10^{22}n/cm^2$,引自 Lambert 等,1971)

早期的燃料棒辐照数据和空泡肿胀现象的发现(Cawthorne 和 Fulfon,1967)给出了一个明显的信息,即结构材料(包壳,绕丝和套管)的空泡肿胀是 LMR 设计应考虑的重要因素,并且可能是一个限制因素。因此,在欧美启动了重要的研究计划,以便深入了解空泡肿胀现象和开发抗肿胀的结构材料。几年后就报道取得很大进展(Corbett 和 Ianniello,1972),这些是目前的空泡肿胀知识和开发出多种低肿胀结构材料的基础(ASTM,1990,第 6 章)。

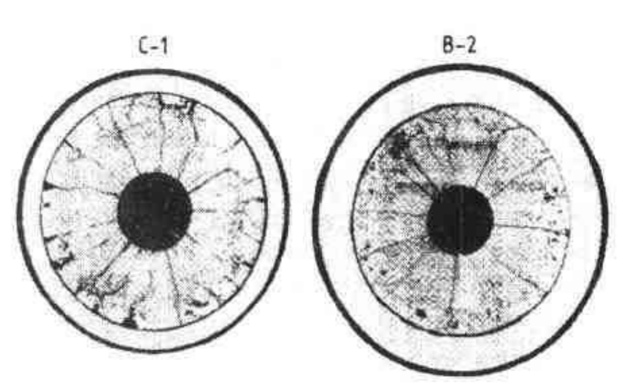


图 11-6　包壳厚度(C-1 为 0.38mm,B-2 为 0.76mm)对混合氧化物燃料显微组织的影响(约 10%燃耗,$8\times10^{22}n/cm^2$,引自 Lambert 等,1971)

· p.350 ·

除了提供包壳尺寸变化数据外,早期的燃料棒辐照实验还给出关于燃料重结构和肿胀,裂变气体释放,裂变产物行为和包壳-燃料化学相互作用(Lambert 等,1971)的知识。图 11-6 是两根燃料棒在相同工况下辐照到 10%燃耗的显微组织。辐照前为 91%T.D.(理论密度)实心芯块,径向间隙为 0.09mm。包壳内径相同(5.6mm),但包壳壁厚相差一倍(0.38 和 0.76mm)

这两根棒的显微组织差别在于:

——B-2 棒(包壳较厚)的中心孔尺寸小于 C-1 棒的。

——B-2 棒的燃料芯块外圈径向裂纹比 C-1 棒的闭合得更紧密。

这些特征(以及 Lambert 等,1971 年报告中另外一些现象)证实包壳对燃料肿胀有约束作用。

图 11-7 为辐照过程中混合氧化物燃料显微组织演变示意图。

主要的显微组织变化:

——初始启动堆时在芯块内形成径向裂纹。

——制造芯块时形成的气孔沿径向向内迁移导致形成中心孔。

——裂变气体气泡形成并沿径向向内迁移,在中心孔释放出气体。

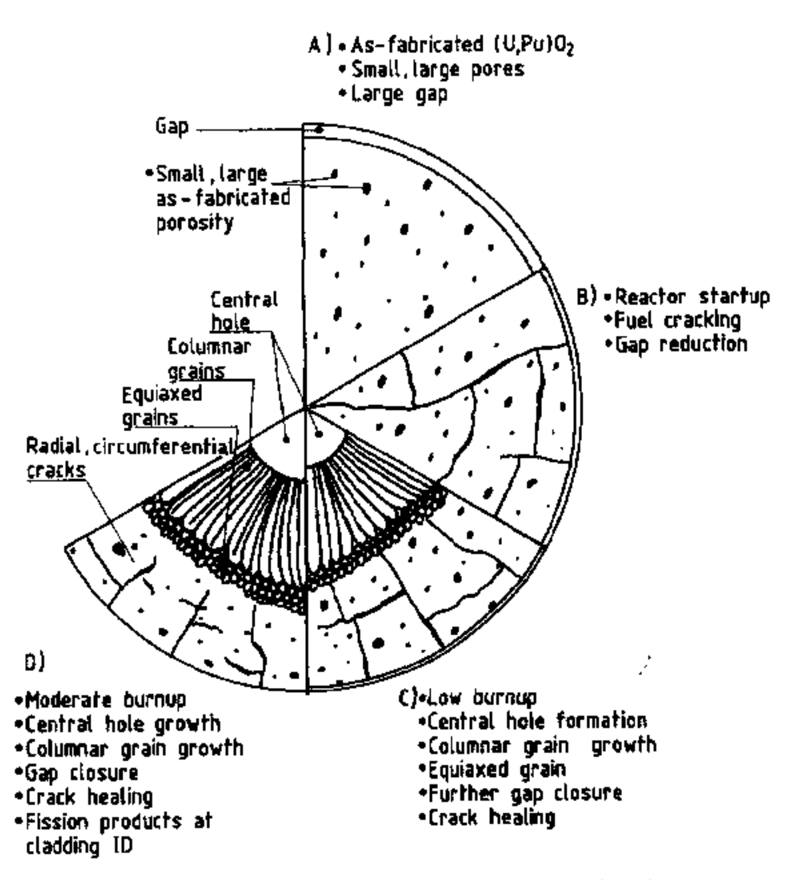


图 11-7　辐照期间混合氧化物燃料显微组织演变示意图

——在燃料与包壳界面处积累能挥发的裂变产物(Cs,Te,I 等)。

——由于一个 U 原子裂变后形成两个原子,所以裂变产物积累使燃料肿胀。

• p. 351 •

显微组织变化的净效应是裂变气体释放到空腔,并使内压升高;由于在间隙区域存在裂变产物,使燃料与包壳发生化学相互作用;由于燃料肿胀,使燃料与包壳发生机械相互作用。11.5 节介绍这些效应的定量例子。

图 11-8 是早期各种类型混合氧化物燃料的裂变气体释放量与燃耗和线功率的关系。虽然数据很分散,但趋向还是清楚的。无论是何种燃料密度或形式,当线功率为 30—60kW/m 时,燃料棒的裂变气体释放数据总是落在具有下列特点的数据带内:燃耗 0.2% 时释放 30%;燃耗 5%时释放>70%;燃耗 10%时释放>85%。在燃料的高温(>1700℃)柱状晶区域,即使燃耗很小(<0.3%),裂变气体基本上全部释放出来了;在燃料的其余部分,随燃耗增加裂变气体释放份额也上升。在等轴晶区域,由于在晶界的裂变气体气泡逐渐连接而使气体释放量增大。

• p. 352 •

图 11-9 是燃料棒内裂变产物行为的一个例子,铯沿径向和轴向迁移。在芯块与芯块的间隙和燃料柱顶部发现存在铯。在包壳内表面的铯和其它裂变产物能加速包壳腐蚀损坏。在早期的固溶处理 304 和 316 型包壳中,在低燃耗(<5%)时就发现 550℃时的最大侵蚀深度为 0.08mm,600℃时为 0.24 mm。然而,对新近的冷加工奥氏体不锈钢和其它先

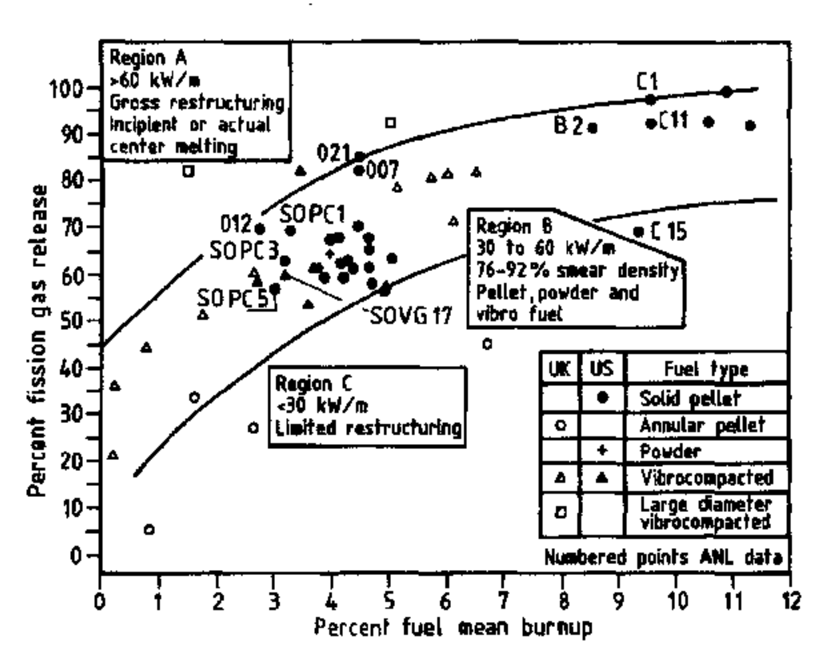


图 11-8 混合氧化物燃料裂变气体释放与燃耗和线功率的关系(引自 Lambert 等,1971)

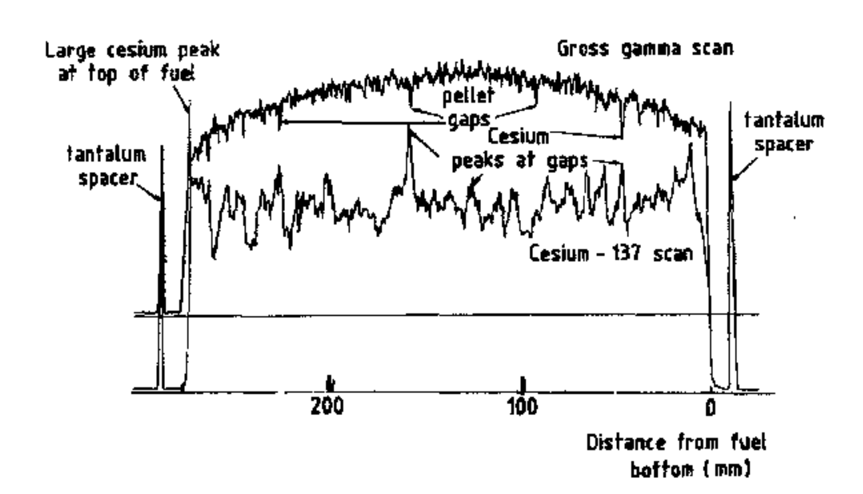


图 11-9 铯迁移到燃料柱顶部和燃料芯块的轴向间隙(燃耗为 4.7%,4.3 $\times 10^{22} n/cm^2$,引自 Lambert 等,1971)

进包壳合金,在峰值燃耗超过 15%,温度达 650℃时,燃料与包壳化学相互作用层的厚度小于 0.1mm。

根据早期混合氧化物燃料的辐照试验结果可清楚地看出,用当时已有的工业包壳材料能达到中等燃耗(~8%);为了达到高燃耗(12%—20%),就必须开发低肿胀包壳材料。本章的以下部分将讨论达到高燃耗(>12%)的混合氧化物燃料的开发工作。

11.3.2 第一代液态金属反应堆混合氧化物燃料的辐照性能

基于英国的先期工作(Bramman 等,1971),原型堆(PFR 和 FFTF)的第一代包壳合金采用 20%冷加工的 316 型不锈钢和稍加改动的 316 不锈钢,在试验堆中进行了大量的辐照试验工作,以便获得原型堆设计和领取许可证必需要的数据。下面有选择地介绍这些

辐照试验计划的部分内容和原型堆中这种燃料的性能。

• p. 353 •

因为包壳肿胀对快堆燃料棒的尺寸变化影响很大,所以必须特别注意快中子注量对燃耗的比值[单位是 10^{22}n/cm^2(E>0.1MeV)/1%燃耗],在小型试验堆中,注量对燃耗的比值范围是(0.6—1.5)×10^{22}n/cm^2/1%燃耗。对大型原型堆,这个比值是(1.0—3.0)×10^{22}n/cm^2/1%燃耗。同一种燃料棒设计,达到相同燃耗时,在原型堆中的快中子剂量一般是小型试验堆中的 1.5—2.0 倍。对第一代 LMR 燃料达到 10%燃耗时,小型堆的快中子注量为 10^{23}n/cm^2,原型堆的为 1.5×10^{23}n/cm^2;因此包壳肿胀可能相差一倍以上。

11.3.2.1 开发性试验

• p. 354 •

图 11-10 示出两批 20%冷加工 316 型不锈钢作包壳的一些 EBR-Ⅱ燃料棒的数据,在大量的 FFTF 材料(称为 FFTF 钢)生产之前,广泛使用的是开发阶段的一批钢(称为 N—lot 钢)。表 11-3 列出这两种钢和本章后面部分提到的其它钢种的化学成分。比较 N—lot 钢与 FFTF 钢的化学成分可以看出,在微量元素(C,P,S 和 B)含量方面有较大差别。关于微量元素对奥氏体不锈钢肿胀行为影响的参考文献见 Powell 等,1986 和 Kashihara 等,1990。

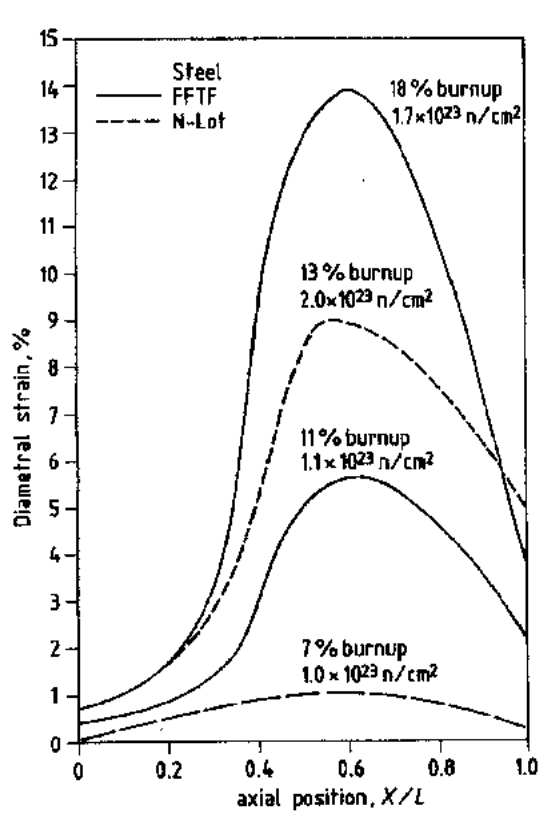


图 11-10 两批不锈钢包壳的混合氧化物燃料棒比较(引自 Boltax 等,1983 和 Makaras,1985)

表 11-3 第一代 LMR 包壳合金的化学成分

(各种 316 型不锈钢)

	N lot	FFTF	D9	PNC	316Ti[a]
Cr	16.4	17.5	13.5	16.7	17.0
Ni	13.6	13.3	15.9	13.8	14.0
Mo	2.9	2.5	1.7	2.4	2.5
Mn	1.4	1.7	2.0	1.7	1.5
Si	0.47	0.55	0.82	0.8	0.5
C	0.07	0.053	0.04	0.06	0.05
P	0.02	<0.01	<0.01	0.025	0.02
S	0.02	0.006	0.004	0.007	—
B	<0.005	<0.0005	<0.0005	0.003	0.002
Ti	—	—	0.32	0.08	0.4
Nb+Ta	—	—	—	0.05	—

a France。

再看图 11-10,当燃耗大于 10%和快中子注量高于 10^{23}n/cm^2 水平时出现较大的尺寸变化。包壳密度测量揭示,尺寸变化主要归因于空泡肿胀。还可以看出,FFTF 钢的肿胀比 N—lot 的大得多;但是,达很高剂量时(>1.5×10^{23}n/cm^2),这两种钢的峰值肿胀速率相同,都约为 1%/2×10^{23}n/cm^2 或 1%/1dpa。

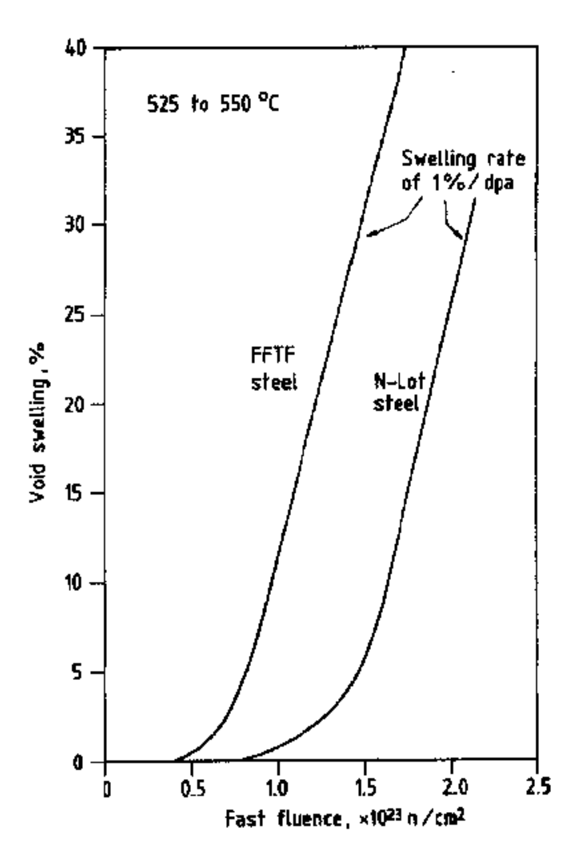


图 11-11　20%冷加工不锈钢的正常肿胀(FFTF 和 N lot 钢,引自 Boltax 等,1983,和 Makenas,1985)

图 11-11 示出 N-lot 和 FFTF 钢的肿胀行为与剂量的关系。这两种钢肿胀行为的主要差别在于孕育期剂量;即开始出现块速肿胀所需要的剂量;FFTF 钢的为～$7\times10^{22}n/cm^2$,N-lot 钢的为～$12\times10^{22}n/cm^2$。

根据图 11-10 和 11 的数据可以提出一个问题:大量生产的 FFTF 钢是否合乎需要的,因为它的抗肿胀性能比开发阶段的 N-lot 钢还要差。可以从两个方面回答这个问题:首先,在 FFTF 钢采购时关于少量元素对不锈钢抗肿胀的重要作用尚未充分了解;其次是,当时主要着眼点是采用高纯原料以便保证各炉 FFTF 钢的性能重复性。后者的目标是达到了,然而其净效果是高度可重复的 FFTF 钢中微量元素含量低,因此肿胀阈剂量也低。

11.3.2.2　燃料-包壳机械相互作用

在早期开发阶段,多数混合氧化物燃料棒辐照试验都显示包壳肿胀引起的尺寸变化。在包壳肿胀作用较小情况下,为了弄清燃料与包壳机械相互作用的程度,曾进行过一些专门的辐照试验。这些试验大多数用有效密度较高的燃料棒,即芯块的密度较大(92%—95%TD)和燃料与包壳的径向间隙较小(0.07—0.10mm)(Biancheria 等,1979;Levine 等,1979)。

燃料-包壳发生机械相互作用(FCMI)的证据是:
——包壳出现脊状凸起,特别是在芯块与芯块的界面处。
——局部的轴向和径向包壳应变水平有比例关系。
——燃料有效密度对包壳尺寸变化有影响。
——不能用裂变气体压力单独解释包壳机械应变。

• p. 355 •

混合氧化物燃料(Biancheria 等,1979)和增殖层氧化物燃料棒(Boltox 等,1990)存在包壳脊状凸起,这说明发生了 FCMI。图 11-12 是芯块与芯块的界面出现脊状凸起的一个特殊例子;这是在 EBR-Ⅱ 辐照的增殖层氧化物燃料棒,峰值燃耗为 1%,快中子注量约 $4.1\times10^{22}n/cm^2$。增殖层燃料棒的

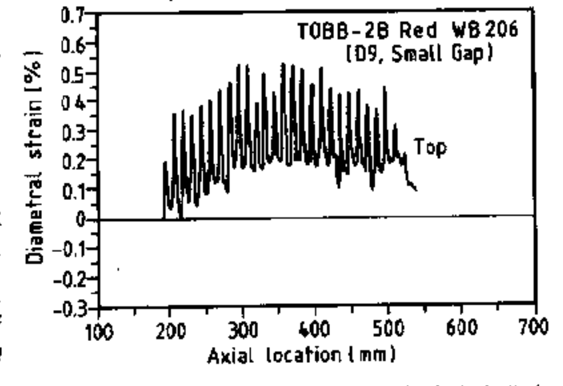


图 11-12　增殖层氧化物燃料棒的包壳应变分布(引自 Boltax 等,1990a)

直径较大(12.85mm),D9 包壳较较薄(0.38mm),线功率为～45kW/m。当芯块密度高(94.5%TD)和芯块-包壳径向间隙小(0.11mm)时,增殖棒的脊凸最大。

用专门的混合氧化物燃料棒(在包壳上刻有轴向参考记号)辐照试验,可以测量局部的轴向和径向应变。局部轴向机械应变对径向机械应变的比值可以作为包壳双轴应力的量度,由此可以推断应力源情况。例如,单是裂变气体压力只能产生 2 比 1 双轴应力状态,而不能引起轴向应变。图 11-13 表明轴向应变与径向应变相等(Foster 和 Nayak,1981),这说明存在 1 比 1 双轴应力,从而证明 FCMI 是产生应变的应力源。

· p. 356 ·

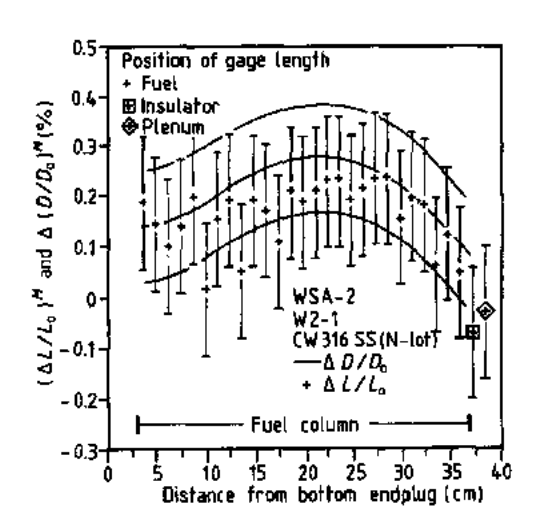


图 11-13　混合氧化物燃料棒的轴向和径向包壳应变测量结果(引自 Foster 和 Nayak,1981).
D:包壳直径;　L:燃料棒长度

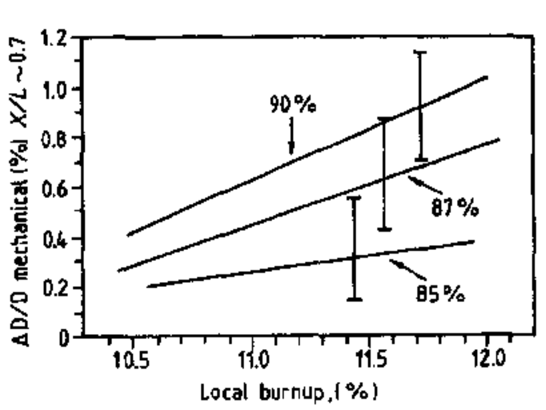


图 11-14　峰值机械应变与燃耗和有效密度的关系

图 11-14 示出燃料的有效密度对包壳机械应变的影响(Levine 等,1979)。数据取自用 N-lot 作包壳的 EBR-Ⅱ 燃料棒,时间平均线功率为～30kW/m,注量对燃耗的比值为 0.5×10^{22}n/cm²/1%燃耗。直径测量值减去测量得到的空泡肿胀引起的应变(约为 0.2%—0.4%)即为机械应变。因此,有效密度高(90%TD)和包壳肿胀小(例如用 20%CW316 不锈钢)的燃料棒,在约 11%燃耗时 FCMI 引起的机械应变率约为 0.4%/1%燃耗。高有效密度燃料棒辐照后检查还看到中心孔相当小(0.48mm),燃料棒的直径为 5.84mm;因此,燃料芯块内容纳燃料肿胀的自由空间很有限。

在注量对燃耗比为 0.6×10^{22}n/cm²/1%燃耗和快中子通量为 1.2×10^{15}(n/cm²)/s 的情况下,包壳在～525℃ 的蠕变应变率为 0.4%/1%燃耗,相当于堆内蠕变速率 0.29×10^{-6}/h。测量得到 EOL 裂变气体压力为 5.5MPa,这可能产生 42MPa 环匝应力和堆内蠕变速率约 0.12%/1%燃耗。为了产生测得的堆内蠕变速率 0.4%/1%燃耗,要求 FCMI 产生的环匝应力约 140MPa。由此可知,在混合氧化物燃料棒内 FCMI 能产生很大的包壳应力。

11.3.2.3　燃料棒包壳破裂

混合氧化物燃料研究开发计划的重要目的之一是确定混合氧化物燃料棒可能达到的燃耗,特别是要确定判断燃料棒破裂的准则。例如,某种燃料棒设计的最大燃耗可以定义

为 10 000 根燃料棒中有一根发生包壳破裂时的燃耗。这种统计学方法定义的最大燃耗可以通过规模相对较小的研究开发试验进行估算，其方法是在预估的 2σ 运行条件下进行试验。例如在包壳温度的 2σ 限处进行辐照试验。另一个例子是在高的注量/燃耗比下进行试验，以便使燃料棒的包壳肿胀和直径膨胀尽可能大。燃料棒过量的径向肿胀能导致包壳局部热点；对绕丝燃料棒在该局部会发生棒束与套管的机械相互作用；对格架型组件会产生棒与格架机械相互作用；从而导致包壳破裂。对绕丝组件(Washburn 和 Weber，1986)和格架组件(Levme 等，1986)都曾报道过因燃料棒高度肿胀(应变>10%)而导致包壳破裂。

下面介绍在 EBR-Ⅱ 中得到的包壳破裂数据的几个例子。这些数据是定量预测包壳破裂方法的基础。原型堆的包壳破裂数据在 11.3.4 节中讨论。

• p. 357 •

1980 年之前的 EBR-Ⅱ 包壳破裂大量数据已进行了评估和分类(Weber 等，1979)。表 11-4 是关键燃料棒数据的摘要。约一半的包壳破裂曾归因于包壳局部温度过高；在该处绕丝未能限制棒与棒之间的接触或靠近。在大的温度梯度联合作用下组件的外圈燃料棒发生弯曲。由于用隔离套管，并且有大量的组件重新组装，所以能定期检查燃料棒偏离正常位置情况。用包壳的显微组织与未辐照包壳等温退火的显微组织进行比较的方法，估计破裂处局部包壳温度，在 580—780℃范围内。这些局部温度比正常值高 20—160℃。

表 11-4　破裂燃料棒的包壳参数和辐照条件

燃料棒	包壳		燃耗	包壳注量	内压	燃料顶部计算得到的包壳壁厚中心温度
	钢型号/状态	外径/包壳厚度 (mm)/(mm)	EOL[a] (%)	EOL n/cm²×10²³ (E>0.1MeV)	EOL MPa	BOL[b]/EOL ℃
PNL5A-1	304/S/A	6.35/0.41	13.1	0.85	8.27	475/457
PNL5B-17	304/S/A	6.35/0.41	13.7	0.96	9.82	480/471
PNL10-14	316/20%CW	5.84/0.38	6.6	0.50	3.93	564/540
PNL11-39	316/20%CW	5.84/0.38	10.7	1.03	7.34	536/534
N/E/N122	316/20%CW	5.84/0.38	4.4	0.31	2.62	598/585
E/F-N054	316/20%CW	5.84/0.38	3.9	0.29	2.48	602/578
P-12AA-63K	316/30%CW	5.84/0.38	3.4	0.23	2.96	590/642
P-12AB-11B	316/20%CW	5.84/0.38	7.1	0.52	6.00	622/628
P-23B-1A	316/20%CW	5.84/0.38	5.3	0.5	2.96	627/612
P-23A-37	316/20%CW	5.84/0.38	10.5	1.0	7.01	595/575
P-23B-73E	316/20%CW	5.84/0.38	9.6	0.95	5.87	706/660
P-14-29	316/20%CW[c]	5.84/0.38	10.4	0.78	7.20	602/578
P-41-A3R	316/20%CW[c]	6.86/0.28	1.7	0.19	2.77	568/565
P-41-B10	316/20%CW[c]	6.86/0.28	1.7	0.19	1.02	568/564
P-42-B71	316/20%CW[c]	6.86/0.28	1.5	0.12	0.88	541/525
P-40-D91	316/20%CW[c]	5.84/0.25	12.1	0.9	4.01	614/581

a EOL：寿期末； b BOL：寿期初； c 用 FFTF 包壳的燃料棒与上面用 N—lot 包壳的比较。

所有 EBR Ⅱ 破裂棒通常是良性的，高燃耗棒释放出的大量裂变气体对邻近的棒无明显影响。而且破裂后的这些破裂棒还能满意地运行数月。破裂燃料棒继续运行称为包壳

破裂后运行(RBCB),在第 3 章详细讨论。

在 80 年代,对包壳破裂继续进行了大量研究。下面简要介绍两项 EBR-Ⅱ辐照计划。第一个计划目的是开发先进氧化物燃料棒:与 FFTF 堆芯设计相比,它的线功率和燃耗能力提高,而且堆芯的燃料体积比也高(Lawrene 等,1986)。受到关注的燃料棒参数是:棒的直径,燃料有效密度和包壳厚度。第二个是 DOE/PNC 联合计划,在正常负荷工况和瞬态超功率情况下对多种燃料棒设计进行辐照试验(Boltax 等,1990b)。这个计划的目的之一是继续开发正常和异常运行工况下包壳破裂设计准则。

• p. 358 •

图 11-15 总结了先进氧化物试验计划的燃料棒包壳破裂结果(Lawrene 等,1986)。用 FFTF 型包壳(20%CW,316SS),高有效燃料密度(>90%TD)和薄壁包壳(包壳厚度/直径比值为 0.043),在低燃耗时就发生包壳破裂。有些包壳破裂可归因于燃料的 O/M 比较低(1.92—1.97)。O/M 比低的燃料热膨胀系数较大,可能使 FCMI 增大。

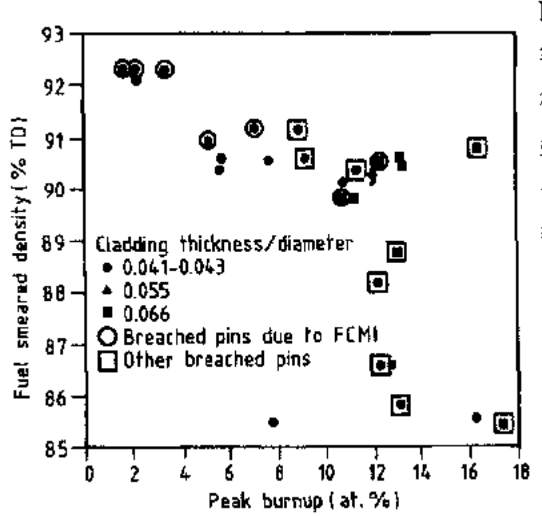


图 11-15 先进氧化物试验计划的燃料棒破裂与燃料有效密度和相对包壳厚度的关系(引自 Lawrence 等,1986)

从外形轮廓数据可获得关于 FCMI 效应的更多信息。在燃料柱底部发现台阶式变化的包壳应变,而且随燃料有效密度增大这一现象增强。增加的应变量与固体裂变产物体积肿胀率 0.3%/1%燃耗相一致。

先进氧化物系列试验清楚地表明 FCMI 对燃料棒性能的影响,用低肿胀率包壳的燃料棒与用较高肿胀率包壳的相比,在较低辐照剂量时就受到 FCMI 的作用。

在 80 年代初,为了支持克林奇河增殖堆(CRBR)设计和领取许可证,在开发包壳破裂准则方面做了大量工作。评价了堆外和堆内的应力-断裂数据,并与破裂的混合氧化物燃料棒性能进行了比较(Biancheria and Brizes,1983),这项工作的结论摘要如下:

——用充压管方法进行应力-断裂试验的实验室结果与堆内的相似。因此说,中子辐照(包括肿胀,辐照蠕变和 n,α 反应产生的氦)对应力-断裂性能的净作用是很小的。

——然而,辐照后在热室和在热中子堆中进行的应力(断裂试验常显示出应力)-断裂性能比未辐照材料的差得多。但是这些结果并不认为适用于快堆燃料棒。

——分析到 80 年代中期已获得的包壳破裂数据表明,由应力-断裂数据估计累积损伤份额(CDF)方法是建立包壳破裂关系的有用方法;而基于包壳机械应变的方法并不令人满意。

——用 CDF 方法,由堆内和堆外应力-断裂试验得到的破裂概率与组件中混合氧化物燃料棒辐照破裂之间存在明显差别。

• p. 359 •

——图 11-16 示出破裂概率与由应力-断裂试验得到的 CDF 值(定义:CDF=1 相当于 50%破裂概率)和在 EBR-Ⅱ中辐照绕丝组件的包壳破裂概率数据得出的 CDF 值的关

系。在绕丝组件中，与包壳破裂概率50%相当的CDF值为0.2—0.25。要注意，计算CDF时应考虑正常的不均匀系数和FCCI（燃料-包壳化学相互作用）的影响，后者使包壳减薄。

——未辐照材料的应力-断裂结果与绕丝燃料棒的差别可以认为是辐照效应引起的；特别是氦气泡对应力-断裂性能的影响。

——在设计绕丝组件时（格架组件见11.3.4节），建议用图11-16的B曲线作为设计上限值，它是用少量燃料棒在2σ工况运行得到的数据。

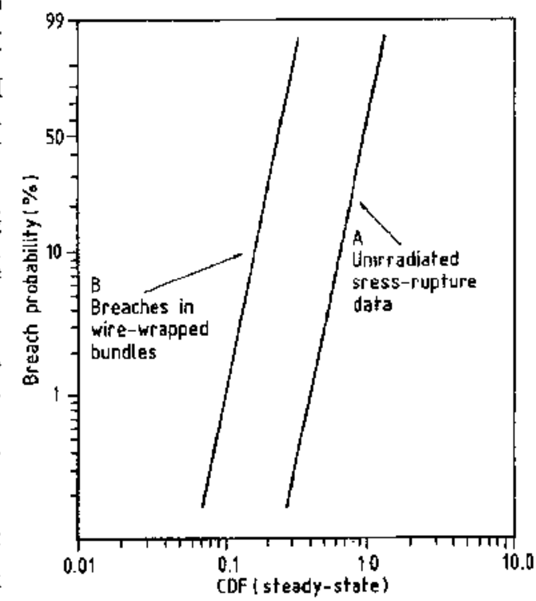


图11-16 不锈钢包壳的破裂概率与CDF的关系

在开发上述包壳破裂准则过程中就提出需要更多燃料棒性能数据的要求（Boltax和Sackett，1981）。这些要求是EBR-Ⅱ中混合氧化物燃料瞬态试验DOE/PNC联合研究计划的基础。这个计划的目的有下列几个：为领取堆的许可证提供输入数据；校核燃料棒设计程序（LIFE和CEDAR）；开发改进的燃料棒设计准则；以及其它与燃料和包壳开发有关的试验。DOE/PNC计划的下列方面与包壳破裂准则有关（Boltax等，1985）：

——该计划曾用两类辐照装置。一类是绕丝燃料棒以棒束形式辐照。另一类是装在单独的套管内辐照；套管之间有气隙，使相互隔热；每一根套管可单独控制流量，以保证所要求的包壳温度。

——用两类燃料棒试验方法（棒束和单根棒装在套管中）的目的，是为了确定在热和机械方面与周围棒隔离的单根燃料棒的寿命是否与在组件中的绕丝棒的寿命有差别。如果有较大差别的话，例如棒束中的寿命较短，则可归因于棒束的影响。

——稳态运行，稳态叠加周期性脉冲超功率（15%）运行，以及在100%和60%功率和流量间交替改变的EBR-Ⅱ循环运行，这些都属于正常循环运行工况。

——燃料棒设计包括三类包壳，两种直径。设计和运行工况分三类：苛刻的、普通的和保守的。

· p. 360 ·

——根据图11-16曲线B的应力-断裂判据预测出苛刻设计燃料棒（燃料有效密度高，线功率高和包壳温度高）将在低燃耗时破裂。

DOE/PNC计划的第一阶段包括100多根混合氧化物燃料棒辐照到峰值燃耗10%和快中子注量水平8×10^{22}n/cm²（Boltax等，1990b）。图11-17是苛刻设计燃料棒的功率变化史，这些棒都未破裂。图11-18是用20%冷加工D9包壳的苛刻设计燃料棒的结果（包壳成分见表11-3）。燃料棒直径为7.0mm，燃料有效密度为90%TD，时间平均线功率为47%kW/m，峰值包壳内壁温度为655℃，峰值燃耗为7.2%和快中子注量为6.3×10^{22}n/cm²。

用LIFE程序计算几根DOE/PNC燃料棒的结果示于表11-5，除普通设计的D9包壳

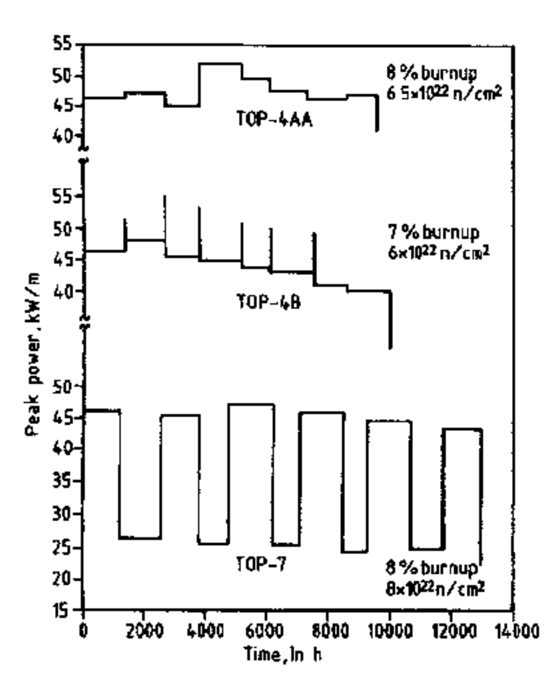


图 11-17　混合氧化物燃料棒的工作循环功率变化史

图 11-18　TOP—4A 组件中 D9 包壳燃料棒的包壳应变和铯分布(引自 Bolltax 等,1990b)

表 11-5　PIE 测量与 LIFE 程序计算结果比较(第一阶段 DOE/PNC 运行瞬态研究计划)

运行工况	棒类型[a]	燃耗(%)	注量($10^{22}n/cm^2$)	峰值包壳应变(%) 测量	峰值包壳应变(%) 计算	峰值CDF值
稳态	D9,A	7.0	6.1	1.8	1.5	1.25(0.5)[d]
	PNC,A	7.4	6.4	0.5	0.45[e]	0.09[e]
稳态脉冲	D9,A	7.1	6.0	0.6	1.0	0.6
周期性超功率	PNC,A	7.3	6.2	0.3	0.35	0.04
100和60%功率和流量交变循环	D9,A	8.4	8.0	1.0	1.15	0.5
	D9,M[b]	8.5	7.9	1.9	1.8[c]	1.25(0.5)[d]
	PNC,A	8.4	8.0	0.35	0.3	0.04

a 包壳类型和设计,A=苛刻,M=普通； b 普通设计棒,燃料有效密度为 86.5%TD； c 要用包壳加速应变模型解释最大应变区的大量铯迁移。

d 包括包壳温度(-20℃)和包壳高温区(650℃)堆内加速蠕变的敏感性研究指出,CDF 值为 0.5,而不是 1.25；

e 与 D9 包壳相比,PNC 包壳的堆内蠕变较低,有较高的抗应力-断裂能力。

燃料棒以 100%和 60%功率和流量交变循环运行的情况外,测量的与计算的包壳应变(包壳基本上不肿胀)一般符合得很好。在功率和流量交变运行的情况下,由于功率大和中等的燃料有效密度(普通设计棒为 86.5%TD,苛刻设计棒为 89.1%TD,功率和包壳温度相同)导致棒的高温区铯迁移加快,所以出现测量的与计算的结果不一致。

· p. 361 ·

表 11-5 的主要特点是未破裂燃料棒的 CDF 计算值很高。对 CDF 值超过 1 的两例进

行了重新评估。敏感性研究表明CDF值取～0.5较合适。在第11.5节将更详细介绍这些敏感性研究。从这些试验得到的重要结果是单独试验燃料棒的CDF值可达0.5而不发生包壳破裂。

在DOE/PNC运行瞬态研究计划的第二阶段,燃料棒的燃耗扩展到15%,峰值快中子注量达1.5×10^{23} n/cm^2(Boltax等,1991)。苛刻设计的D9包壳棒约在燃耗11%时出现包壳破裂,相同的但未破裂棒的峰值包壳应变为4.5%。计算得破裂时的CDF值接近1.0。然而,用PNC包壳的苛刻设计燃料棒到15%燃耗仍能满意使用,无包壳破裂(Boltax等,1992)。

图11-19是最近获得的第一阶段和第二阶段辐照数据。在高燃耗时两种包壳的性能差别很大。PNC包壳燃料棒的平均包壳应变只有D9包壳棒的75%。

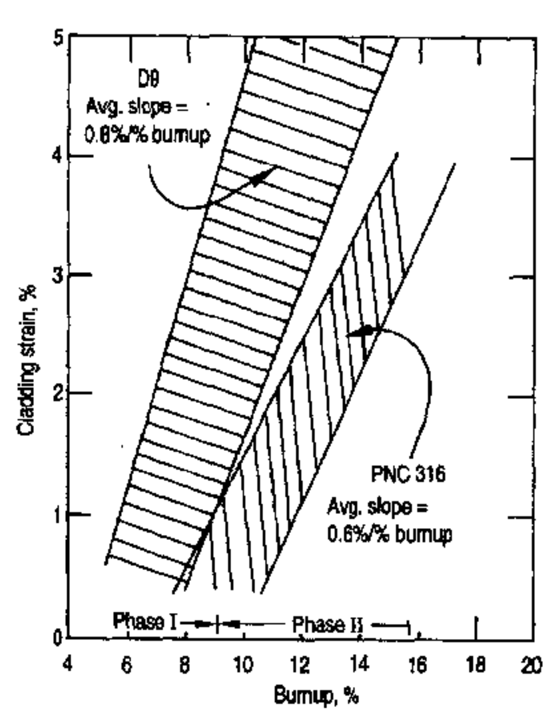


图11-19 单根棒试验的包壳应变与燃耗的关系(Boltax等,1991)

· p. 362 ·

来辐照的包壳管与套管中单根燃料棒(图11-16的曲线A)的应力-断裂性能相似,这表明应力-断裂寿命减少4到5倍(见图11-16的曲线B)不是由于辐照效应(例如晶粒边界上的氦气泡)引起的,而是由于单根棒与棒束的某种还不能解释的性能差异引起的。棒束中的这种还不能解释的效应可能与局部反常的包壳热点或机械相互作用有关。因此,计算棒束寿命时应该用图11-16的曲线B,而曲线A只代表单根燃料棒的性能。

辐照对D9包壳的应力-断裂性能影响不大,这与EBR-Ⅱ和FFTF的辐照数据大体上一致(分别由Lovell等,1981和Puigh and Hamilton,1987报道)。这一结果,以及D9与PNC包壳混合氧化物燃料棒的燃耗能力的较大差别(图11-19)(Boltax等,1991),与Wassilew等(1987)的结论不一致。Wassilew等认为奥氏体钢的堆内断裂寿命是受氦引为控制的,而不取决于合金类型。

11.3.3 原型堆燃料性能

从FFTF(Makenas,1987),Phenix(Ratier等,1986)和PFR(Swanson等,1986)获得的原型堆燃料性能数据一般是相互一致的,也与试验堆的数据相符。图11-20是FFTF驱动燃料棒头三个运行循环的包壳尺寸变化过程。在峰值燃耗8.8%和快中子注量1.3×10^{23} n/cm^{2}时,峰值直径增长为6%。浸渍法测密度数据证实,直径增长主要是由于包壳肿胀引起的。

· p. 363 ·

图11-21是FFTF的CW316和CWD9燃料棒数据(Makenas,1978;Makenas等,

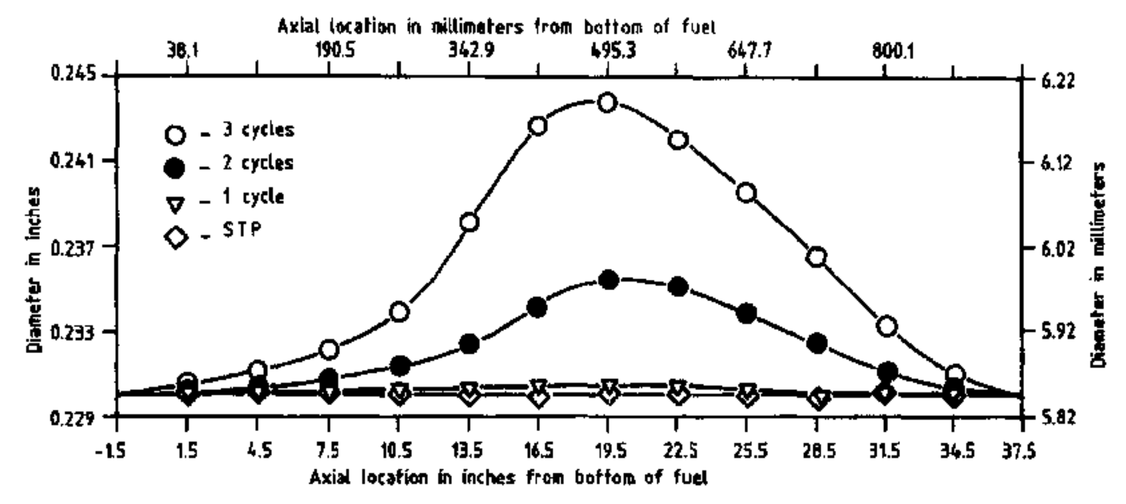


图 11-20 直径变化与轴向位置的关系(FFTF 燃料棒,包壳为 20%CW316SS,引自 Makenas,1987)

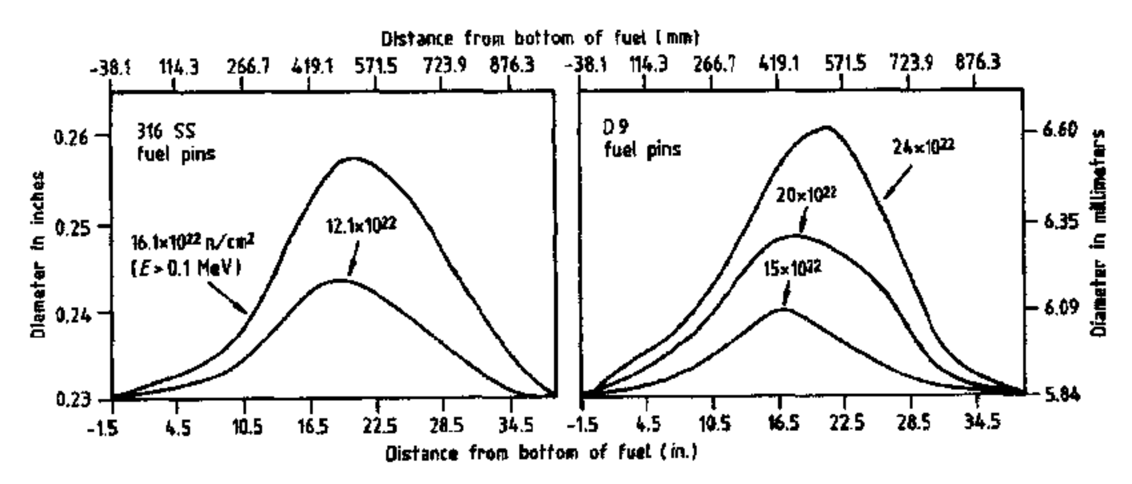


图 11-21 在 FFTF 中辐照的 CW316SS 和 CWD9 包壳燃料棒的直径测量结果
(引自 Makenas 等,1991)

1991)。对肿胀较大的 CW316 包壳棒,由于棒束和套管变形,以及偶而发生的包壳破裂,所以在 FFTF 堆中只辐照到 10%—11%燃耗(Washbern 和 Weber ,1986)。中等肿胀的 CWD9 包壳可达更高燃耗(~18%),但是它的燃耗也受到棒束畸变的限制。

· p. 364 ·

CWD9 包壳混合氧化物燃料棒的一个重要试验是 C-1 燃料棒在 FFTF 的辐照试验;在其寿命后期包壳温度相当高(650℃),但试验达到 11%燃耗而包壳未破裂(Baker 等,1991)。图 11-22 是它的直径和 γ 扫描测量结果;与图 11-18 的相似,在燃料棒的高温端也看到包壳应变和铯聚集。C-1 燃料棒的这种顶部包壳应变在其它 FFTF 中辐照的包壳温度较低的 CWD9 棒中从未见到过。这个现象与包壳温度高和燃料-铯反应有关。

图 11-23 和 11-24 是凤凰堆(Dupuoy,1982)和 PFR(Swanson 等,1986)中辐照的混合氧化物燃料棒的结果,它是欧洲数据的例子。美国和欧洲的燃料棒发展经历了相似的过程:初始的驱动燃料棒肿胀过大;随后用加钛的 20%冷加工 316 型钢,显示中等程度肿胀,燃耗和剂量分别可达 12%和 $2\times10^{23}n/cm^2$(100dpa)。在 11.3.5 节将介绍用低肿胀的

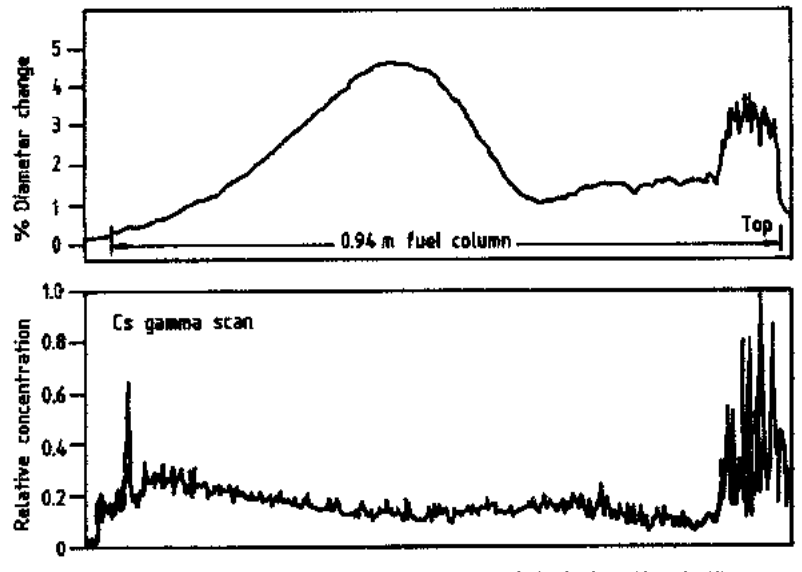


图 11-22 辐照温度高的 C -1 燃料棒的直径变化和铯 γ 扫描

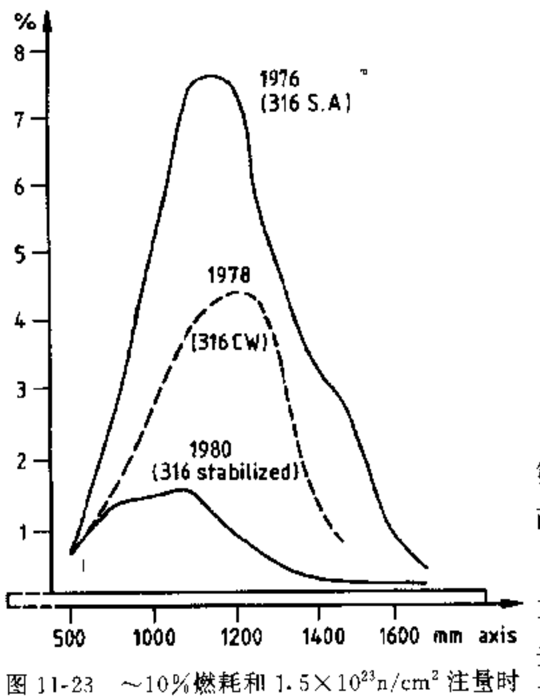


图 11-23 ~10%燃耗和 $1.5\times10^{23}n/cm^2$ 注量时凤凰堆混合氧化物燃料性能的改进（引自 Dupouy，1982）

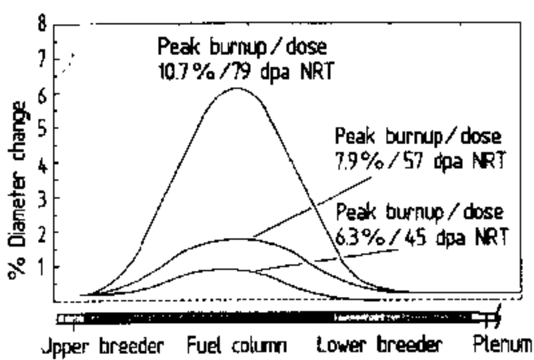


图 11-24 CW.M316 作包壳的 PFR 燃料棒直径肿胀分布（引自 Swanson 等，1986）

第二代包壳材料，使燃料棒性能得到进一步改进。

图 11-25 和图 11-26（Hales 和 Baker，1986）是原型堆混合氧化物燃料性能与燃耗关系的另外一些资料，燃料区重结构和中心孔不断长大说明了燃耗对显微组织的影响。在包壳肿胀的同时燃料径向也肿胀，并使燃料与包壳保持接触。燃料直径和中心孔长大是由于固体和气体裂变产物引起的燃料肿胀以及裂变气体气泡和气孔向中心孔迁移的联合作用结果。随着燃耗增大，在燃料-包壳界面附近出现燃料径向膨胀裂纹，这证明在芯块较热的内区存在肿胀。

裂变气体释放数据（图 11-27）一般与根据 EBR-Ⅱ 经验的计算结果相符。KM（kerr-McGee）燃料与 B & W（Babcock 和 Wilcox）燃料有一些差别，这可能与燃料制造的显微组织的少量差别有关。在高燃耗时（>8%），所产生的裂变气体基本上 100%释放了。

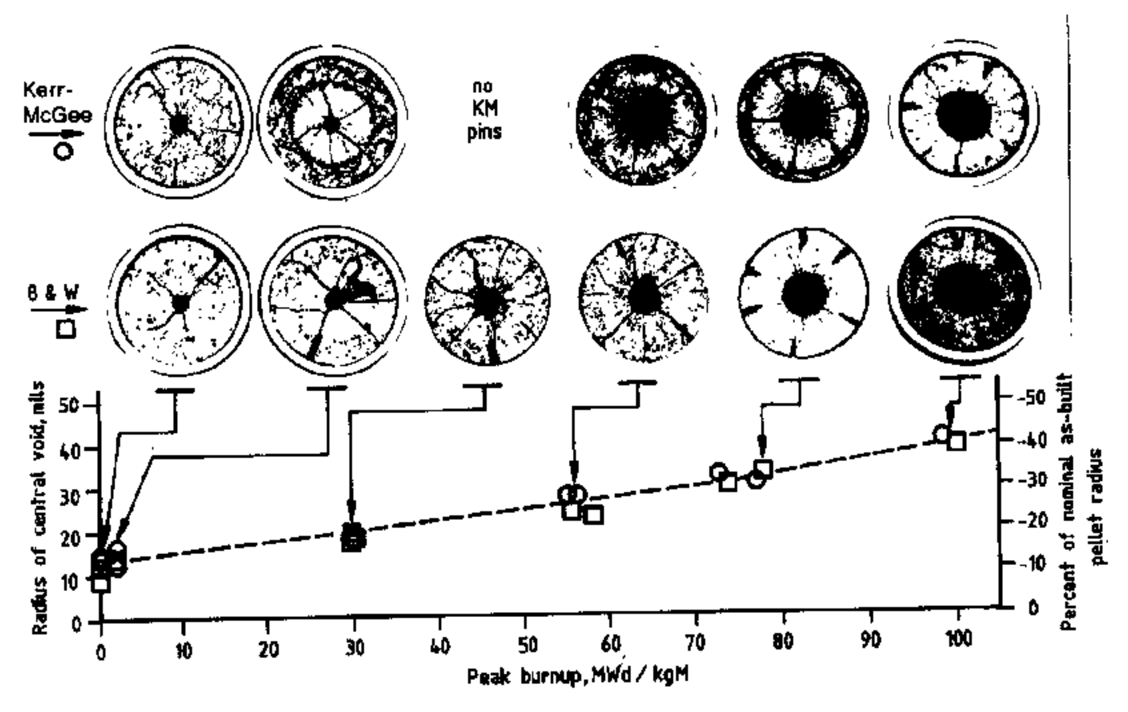


图 11-25　FFTF 燃料重结构与燃耗的关系(引自 Hales 和 Baker, 1986).
(KM: Kerr-McGee, B&W: Babcock 和 Wilcox)

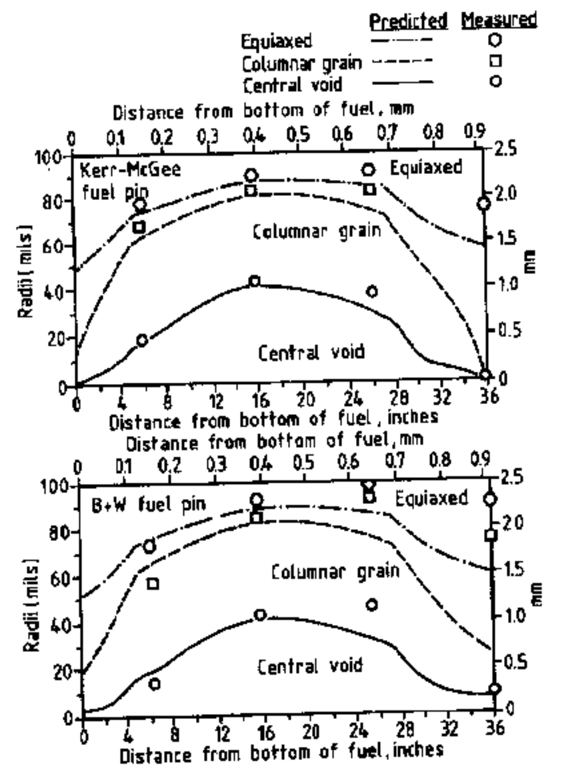


图 11-26　在 100MWd/kgM 燃耗时 FFTF 燃料重结构的计算曲线与测量值比较(引自 Hales 和 Baker, 1986)

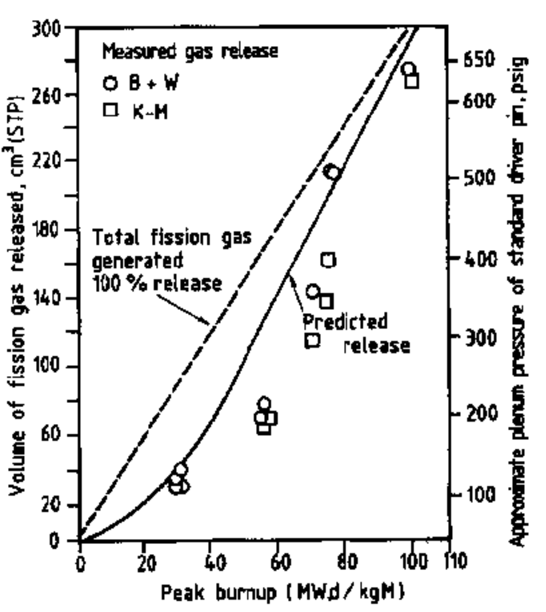


图 11-27　从 FFTF 驱动燃料释放的裂变气体体积随燃耗的变化(引自 Hales 和 Baker, 1986) [STP: 标准温度和压力, 1psi(g) = $6.895 \cdot 10^3$ Pa]

· p. 366 ·

日本人报道了一个有意义的混合氧化物燃料在凤凰堆中高燃耗辐照试验工作(Kashihara 等,1990)。试验燃料棒是用改进(添加 P 和 B)的 20%CW316 包壳,低(1.95)和高(1.98)O/M 比燃料,低(85%TD)和高(93%TD)芯块密度,这分别相当于燃料有效密度为 80.2%和 87.8%;峰值燃耗和快中子注量分别为 11.5%和 $1.9\times10^{23}n/cm^2$;最大线功率为 45kW/m;峰值包壳中心温度为 650℃。图 11-28 是其中一根燃料棒的直径和肿胀分布(Mizoo 等,1989)。

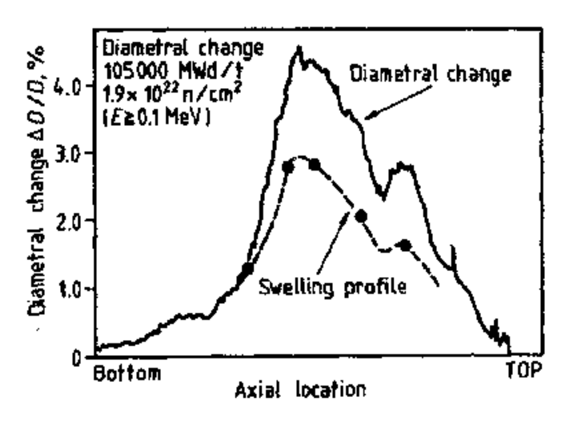


图 11-28 在凤凰堆中辐照的混合氧化物燃料的测量结果(引自 Mizoo 等,1989)

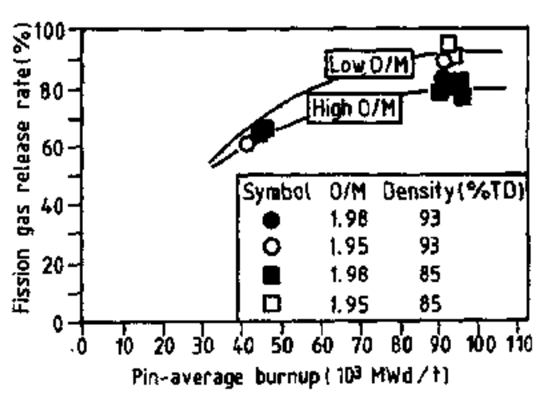


图 11-29 用燃料棒穿孔方法测量得到的裂变气体释放率(引自 Kashihara 等,1990)

· p. 367 ·

图 11-29 到 11-31 示出$\frac{O}{M}$比对裂变气体释放、燃料肿胀和包壳内壁腐蚀的影响。$\frac{O}{M}$比较低的燃料有利于减少燃料肿胀和包壳腐蚀。图 11-32 表明蠕变应变对燃料有效密度变化不敏感。如果考虑到包壳总应变相当大(见图 11-28),出现这一结果是意料之中的,因为包壳应变的~75%是由于空泡肿胀引起的。

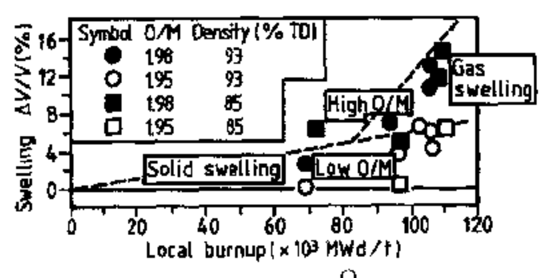


图 11-30 燃料肿胀率与$\frac{O}{M}$比的关系(引自 Kashihara 等,1990)

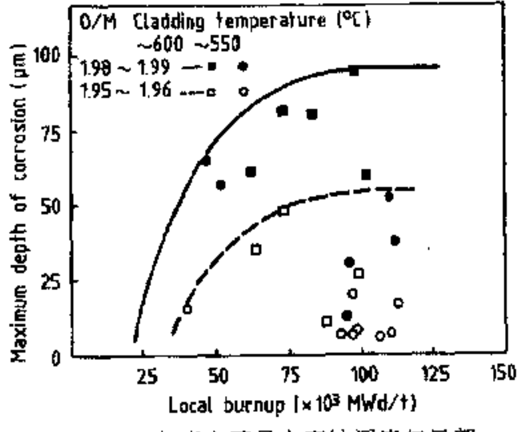


图 11-31 包壳内壁最大腐蚀深度与局部燃耗的函数关系(引自 Kashihara 等,1990)

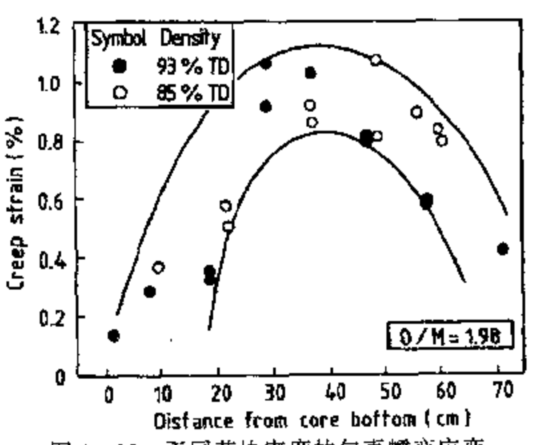


图 11-32 不同芯块密度的包壳蠕变应变(引自 Kashihara 等,1990)

11.3.4 原型堆燃料元件的包壳破裂

在 FFTF 运行的头 10 年期间，只有一个驱动燃料组件(DFA)出现包壳破裂；然而实验燃料组件却有几个发生包壳破裂(Baker 等，1991)。可以用达到更高燃耗的实验燃料组件数据估算 FFTF-DFA 的总可靠性；燃耗超过 11%的 4300 多根燃料棒(20 个组件)的数据构成数据库；由此得到的燃料棒可靠性与峰值燃耗关系示于图 11-33。结果表明 FFTF 驱动燃料棒在 11%峰值燃耗时的可靠性为 99.99%。

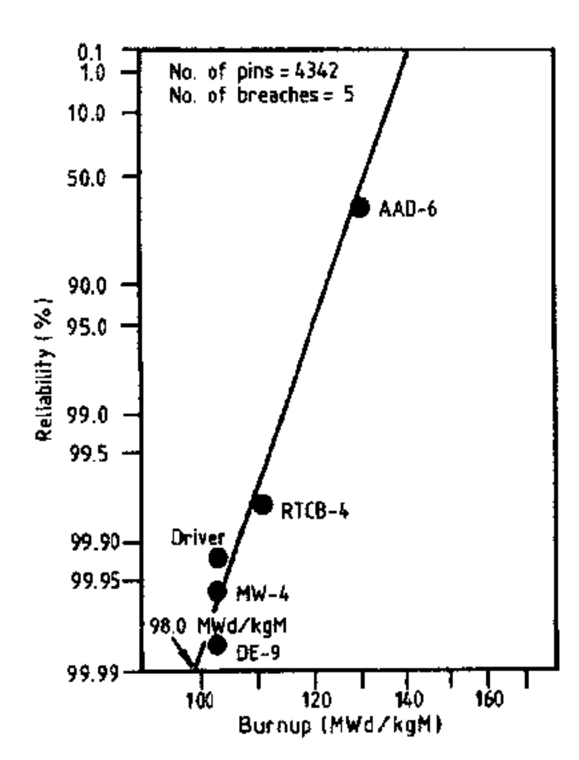


图 11-33 FFTF 驱动燃料元件的可靠性(引自 Baker 等，1991)

下面对图 11-33 中五根破裂棒中的一根进行详细分析。RTCB-4 破裂出现在燃耗为 11.5%和注量达 $1.6\times10^{23}n/cm^2$ 的格架组件驱动燃料棒中(Levine 等，1986)。在最后一次辐照循环期间，测量得到 RTCB-4 组件的冷却剂出口温度比预测的高 25—30℃；这表明由于包壳直径增大使冷却剂流量减少了。表 11-6 列出最后一次辐照循环期间冷却剂流量与出口温度的关系。

表 11-6 测得的 RTCB—4 组件的冷却剂出口流量和温度

辐照时间 天	出口流量 l/min	出口温度 ℃
335	1620	560
365	1616	559
448	1563	558
468	1480	564

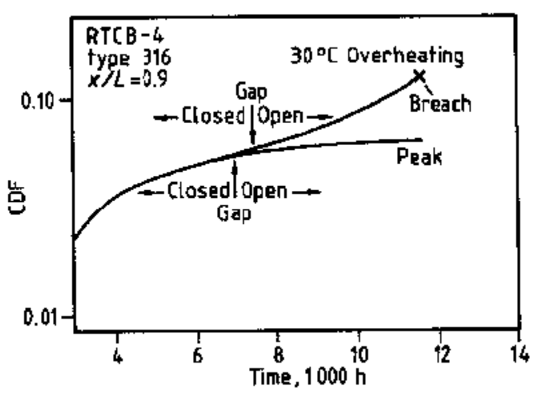


图 11-34 RTCB-4 燃料棒过热对 CDF 值的影响(引自 Levine 等，1986)

图 11-34 示出在峰值过热工况下运行的 RTCB-4 燃料棒的 CDF 分析。在运行的前 7000 小时，燃料与包壳的间隙可能是闭合的，但其 FCMI 很小。在 7000 到 8000 小时期间，由于包壳空泡肿胀，估计间隙略张开。峰值燃耗棒的 CDF 值估计为 0.05 到 0.06；比引起破裂的值低得多。然而，峰值过热棒的 CDF 值估计达到 0.13 到 0.15。由于绕丝或格架燃料组件的包壳破裂准则是：当 CDF 值为 0.25 时破裂概率为 50%(图 11-16)，所以 CDF 值 0.13— 0.15 相当于在峰值工况下运行的 20 根燃料棒中有一根棒破裂。

RTCP-4 破裂棒的 CDF 分析大体上与 EBR-Ⅱ燃料组件的经验一致。然而，关键实验数据及有关的分析还未完成。估计第二代包壳材料的包壳破裂试验结果（见 11.3.4 节）将会提供一个不受过量空泡肿胀影响的破裂数据库。

凤凰堆和 PFR 的驱动燃料包壳破裂试验结果一般与 FFTF 的相似（Leclere 等，1986）。到 1986 年，在凤凰堆中辐照的 130000 根燃料棒达到约 15%燃耗，只有两根 DFA 棒破裂。到 1990 年，凤凰堆有 12 根 DFA 破裂，PFR 的破裂数目也相似（Languille 等，1990）。

11.3.5 第二代液态金属反应堆燃料开发

在 80 年代初就有大量的候选低肿胀包壳和套管合金在小型堆和原型堆中试验（Bleiberg 和 Bennent，1977；Brager 和 Perrin，1982）。到 90 年代初这些候选材料品种已大大缩减，把注意力集中到表 11-7 所列的合金。

表 11-7　低肿胀包壳和套管合金

增殖堆计划	包壳	套管
美国	HT-9	HT-9
欧州	PE-16	FV448
	15.15Ti[a]	EM-10
日本	PNC1520[a] FMS ODS	FMS

a 20%冷加工的。

表 11-8 列出当前候选合金的化学成分。这些合金可分成三类：

表 11-8　第二代包壳和套管合金

元素	PNC 1520	15.15 Ti	PE-16	HT-9	FMS	EM-10	FV448	ODS(E)	ODS(J)
Cr	15	15	17	12	11	9	11	13	12
Ni	20	15	44	0.5	0.8	—	0.7	—	0.15
Mo	2.5	1.2	3.3	1.0	0.5	1.0	0.65	1.5	—
Mn	1.7	1.5	0.1	0.5	0.5	0.5	1.0	—	—
Si	0.4	0.4	0.2	0.25	0.05	0.3	0.5	—	—
C	0.06	0.1	0.07	0.2	0.12	0.1	0.1	—	0.05
Ti	0.25	0.5	1.3	—	—	—	—	2.2	0.5
Nb+Ta	0.1	—	—	<0.05	0.07	—	0.3Nb	—	—
P	0.025	<0.015	0.001	<0.015	0.002	—	—	—	—
B	0.004	0.005	<0.05	—	0.0022	—	—	—	—
S	0.001	—	—	<0.01	0.002	—	—	—	—
V	0.01	—	—	0.02	0.2	—	0.15	—	—
W	—	—	—	0.5	2.0	—	—	—	2.8
Y_2O_3	—	—	—	—	—	—	—	0.5	0.3
Al	—	—	1.3	—	—	0.016	—	—	—
国家[a]	J	E	E	US	J	E	E	E	J
应用[b]	C	C	C	C,D	C,D	D	D	C	C

a J=日本，E=欧州，US=美国；

b C=包壳，D=套管。

先进奥氏体钢

——15/15 Ti(1.4970)

——PNC 1520

高镍合金*

——PE16

铁素体/马氏体钢

——HT-9

——FMS

——FV 448(1.4914)

——EM-10

——ODS(氧化物弥散强化)

下面介绍用第二代包壳的混合氧化物燃料棒性能数据的例子。关于第二代合金辐照性能的更多内容见第5章。

· p. 369 ·

11.3.5.1 先进奥氏体钢

图11-35示出化学成分和冶金处理对欧州奥氏体钢肿胀的影响(Ehrlich 等,1986)。CW15.15Ti合金是从SA316开始开发出来的,随后是CW316,接着是CW316Ti,最后是CW15.15Ti,这是不断改进和发展的结果。根据已有的肿胀数据,CW15.15Ti合金可望用作快中子注量达 $3.5\times10^{23}n/cm^2$ 的包壳材料;在凤凰堆中,这相当于20%—24%燃耗。

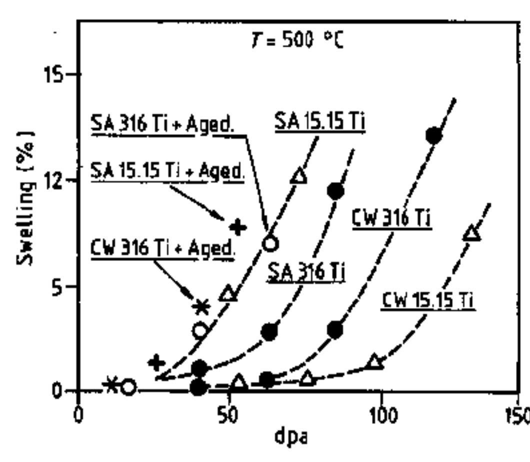


图11-35 各种包壳合金在凤凰堆中的肿胀数据(引自 Ehrlich 等,1986)

· p. 370 ·

图11-36示出用CW15.15Ti作包壳的燃料棒性能(Ehrlich 等,1986)。作为比较,图11-36中还绘出CW316Ti和固溶退火处理INC706燃料棒的结果。后者是高镍(40%)沉淀硬化合金,与PE16相似,但不含Mo和Al。

图11-36中很有意义的是燃料棒上半部分(高温区)包壳应变水平较低。与PFR(图11-24)和美国的数据(图11-10和图11-12)相比较,凤凰堆的数据表明它的燃料棒上半部分的包壳应变一般较小。

日本的低肿胀奥氏体钢(LSAASS)PNC316(见表11-3和下面的讨论)的数据使我们了解在不同堆中包壳表现出来的性能是不同的(Shibahara 等,1992)。ASS钢含有P(~0.02%),Ti,Ni或Ta(~0.2%)和Si(~0.7%),在温度高于470℃辐照时形成稳定的磷化物沉淀相。这些沉淀相使肿胀孕育期延长和使肿胀率降低。在低温(~410℃)出现肿胀峰,这时磷化物沉淀相还未形成。

* PNC也在开发含25和40%Ni的高镍合金。PNC合金含沉淀强化的Nb和V的氮化物。

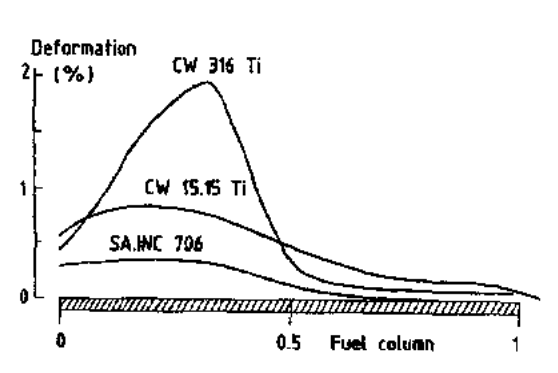


图 11-36 用第一代(CW316Ti)和第二代包壳的凤凰堆混合氧化物燃料棒辐照到～12%燃耗的变形(引自 Ehrlich 等,1986)

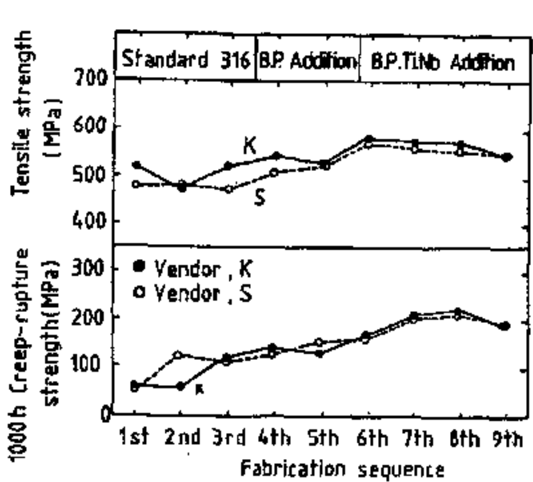


图 11-37 20%冷加工 316 不锈钢高温(650℃)强度的改进(引自 Katsuragawa 等,1991)

用于凤凰堆燃料棒的 LSAASS 包壳辐照时生成磷化物沉淀相,并且在低温时出现肿胀,这可以解释堆芯下半部分的应变峰(图 11-36)。由于裂变气体压力和 FCMI 较低,包壳的应力水平也较低,因此在 630—650℃堆内蠕变应变小。相反,FFTF 和 PER 燃料棒的数据表明在堆芯中部存在包壳应变峰,这是因为包壳合金中不存在磷化物沉淀相,以致在宽广的温度范围内出现较大的肿胀。

在日本也对低肿胀奥氏体钢进行了不断的开发(Katsuragaw 等,1991);对微量元素(B、P、Ti 和 Nb)影响高温强度和肿胀行为进行了系统的研究。日本开发计划的结果总结在图 11-37 和 11-38 中。两个供应商(Kobe 和 Sumitomo)平行地对各炉钢进行加工,提供了可靠的结果,并且明显地表明各生产批次钢具有可重复的预期性能。

用于文殊堆的第一代 PNC316 包壳的肿胀性能(图 11-38)与第二代欧洲包壳

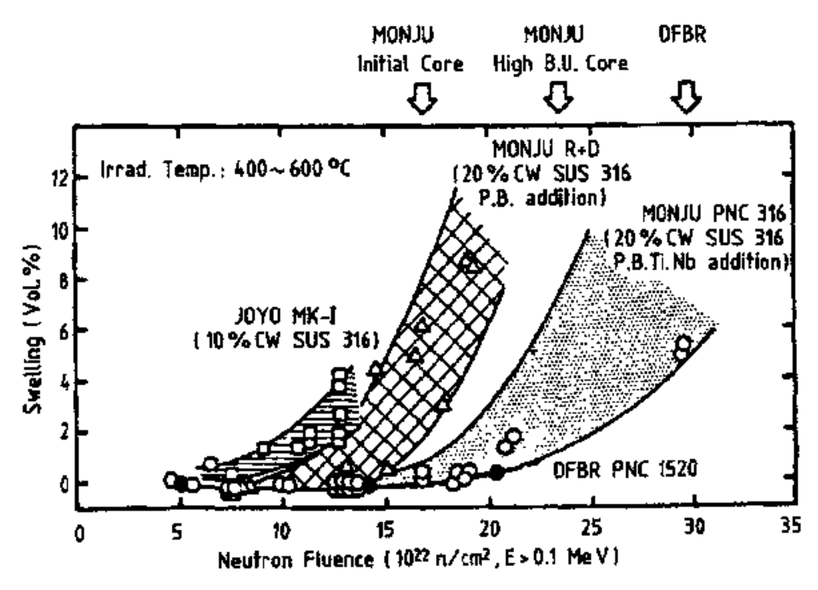


图 11-38 奥氏体钢抗肿胀性能的发展(引自 Katsuragawa,1991)

CW15.15Ti的(图11-36)十分相似。第一和第二代包壳的称谓只反映了反应堆结构设计计划的情况，而不是堆内性能的绝对量度。凤凰堆在1974年达临界，而文殊堆是在1994年达临界的。

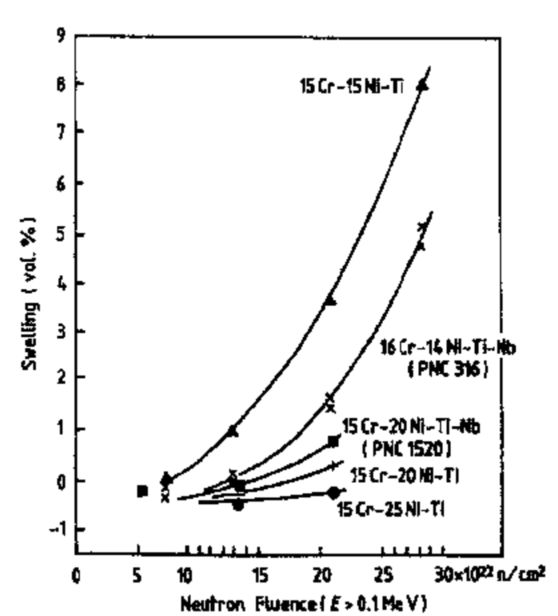


图11-39 奥氏体不锈钢的肿胀特性与镍含量的关系(引自Katsuragawa等,1991)

· p.371 ·

图11-39示出日本第二代包壳PNC1520的一些数据，这种包壳计划用于示范快中子增殖堆(DFR)。用这种包壳的燃料棒正在JOYO,EBR-Ⅱ和FFTF中进行辐照；在FFTF中的已达14%燃耗。这种合金的FFTF-MOTA试验也正在进行。

11.3.5.2 高镍合金

英国集中力量开发用作包壳和套管材料的PE16时效合金(Brown等,1983)。已报道用PE16作包壳的PFR混合氧化物燃料棒的燃耗达16%，快中子注量达$2.3\times10^{23}n/cm^2$(Higginson and Lilley,1990)。其数据与图11-36的SA INC706的相似，在略低于堆芯中间平面处的峰值径向应变约为0.7%。在PFR中，少量用PE16包壳的混合氧化物燃料棒已达20%燃耗和快中子注量$2.5\times10^{23}n/cm^2$(Cole,1990)。

根据PE16包壳混合氧化物燃料棒的多年经验，英国已出版了用这种包壳的EFR燃料棒性能预测报告(Cole,1990)。用TRAFIC燃料棒程序进行计算和预测的结果示于图11-40和表11-9。达到EFR目标要求(20%燃耗和$3.6\times10^{23}n/cm^2$)时，估计峰值包壳应变低于3%。敏感性研究表明，EFR燃料棒设计对异常工况留有较大的余量。

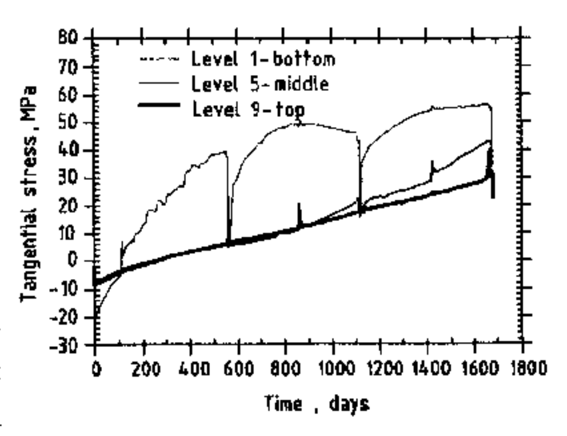


图11-40 在正常运行情况下全寿期内的切应力(引自Cole,1990)

表11-9 PE16作包壳的EFR混合氧化物燃料棒的TRAFIC程序计算结果[a]

在棒中的位置	快中子注量	燃耗	EOL时包壳壁厚中心的温度	包壳应变		最大包壳环向应力
				总计	肿胀	
	($10^{23}n/cm^2$)	(%)	(℃)	(%)	(%)	(MPa)
顶部	1.3	7.5	585	0.5	0.4	40
中部	3.6	20	513	2.2	1.6	55
底部	1.9	11	409	0.9	0.8	44

a 棒直径8.65mm，高密度(96%TD)环形芯块(内径2.05mm)，SOL时，线功率为44.6kW/m；包壳壁厚中心温度为650℃、经1650个满功率天后达到目标燃耗。

高镍合金的辐照性能中要关心的是严重的辐照脆性(Bajaj 等,1980)。辐照硬化以及 γ' 相和氦在晶界析出的联合作用,使合金的高温(550—650℃)韧性降低。但是主要担心的是温升约 100℃的瞬态事件;因为经 550—650℃辐照和快中子注量 $7\times10^{22}n/cm^2$ 照射的时效 PE16 合金,在 650—700℃试验时基本上没有韧性。

11.3.5.3 铁素体和马氏体不锈钢

目前主要注意力集中在开发作包壳和套管用的铁素体和马氏体不锈钢,表 11-8 列出目前感兴趣的合金及其成分。

美国已开展一项大型研究计划(在 FFTF 堆中进行堆芯示范实验 CDE),以便验证用 HT9 作包壳的混合氧化物燃料棒、绕丝和套管的寿命能否达到三年,即 900 个满功率天(Lovell 等,1986)。CDE 试验用 10 个燃料组件和 6 个增殖层组件。直径为 6.86mm 的燃料棒,包壳厚度为 0.56mm,线功率为 44.5kW/m。寿期初的最高包壳温度为 615℃。燃料棒用环形混合氧化物芯块,有效密度为 80%。

· p. 373 ·

CDE 燃料和增殖组件成功地完成 926 个满功率天运行,达到峰值燃耗 17.5%,注量水平 $2.4\times10^{23}n/cm^2$(Baker 等,1991)。先导 CDE 驱动组件继续辐照达到 21%燃耗和大于 $3\times10^{23}n/cm^2$ 快中子注量。两个领先的组件将继续辐照直到包壳破裂,以便得到这种燃料系统的耐久极限数据。另外有两个 CDE 试验组件在低功率下(SOL 时~20kW/m)继续辐照,以便为超长寿期堆芯概念(Doncals 等,1985,还可见 11.5 节)提供数据。

一根 CDE 试验棒(ACO-1)的辐照后检查已完成,并得到一些有意义的结果(Baker 等,1991)。ACO-1 棒的试验条件比 CDE 的更苛刻:运行温度更高(SOL 时包壳温度为 635℃,CDE 的为 615℃),燃料有效密度更高(实心芯块,有效密度为 85%TD;CDE 的为环形芯块,有效密度为 80%TD)。图 11-41 是 ACO-1 在 13%燃耗和快中子注量约 $1.8\times10^{23}n/cm^2$ 时的结果。

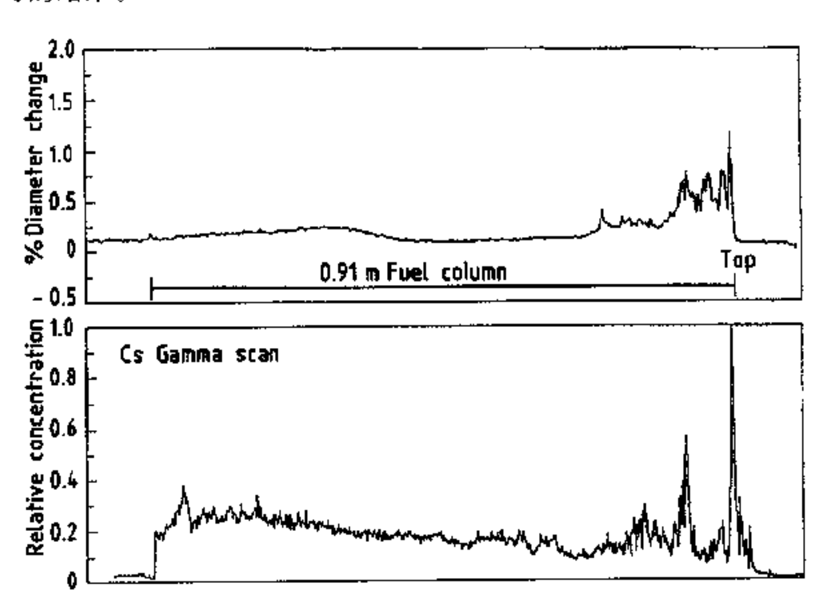


图 11-41 ACO-1 高温棒的直径变化和铯 γ 扫描(引自 Baker 等,1991)

图 11-41 中的数据是 ACO-1 组件中温度最高棒的结果。较低温度燃料棒的热端包壳应变很低。图 11-41 中燃料棒顶部的包壳应变与图 11-18 和图 11-22 的相似。这个应变可能是铯与燃料反应和高温时包壳蠕变强度降低联合作用的结果。关于 ACO-1 热燃料棒性能的进一步讨论，见 11.5 节。

• p. 374 •

因为铁素体-马氏体钢的高温(620℃)强度降低较大，所以正在开发氧化物弥散强化(ODS)铁素体和马氏体不锈钢。早期比利时的 ODS 包壳工作表明：高有效密度(90%TD)的混合氧化物燃料棒在高线功率(56kW/m)和高温(670℃)条件下，在热中子反应堆中曾辐照达到高燃耗(13%，Huel 等，1977)。从那时以来，ODS 包壳的混合氧化物燃料在狂想曲堆和凤凰堆中进行了试验。在凤凰堆中已成功地达到峰值燃耗 10.7%和快中子注量 $1.9\times10^{23}n/cm^2$(Swanson，1990)。新近，日本(Nomura 等，1991)生产的高强度 ODS 包壳混合氧化物燃料棒计划 1992 年在 EBR-Ⅱ中辐照，这是 DOE/PNC 联合运行瞬态试验计划的一部分(Bolax 等，1991)。

11.3.6 轴向不均匀燃料

正在研究的各种先进 LMR 堆概念中，不均匀堆具有几个优点：改善增殖比、缩短倍增时间，并且使用单一富集度的裂变材料，能达到更高的燃耗。轴向不均匀概念是在燃料棒的中部设置增殖区，把裂变材料柱分为上下两段，然后再设置上下两端轴向增殖区。

轴向不均匀的混合氧化物燃料棒曾在凤凰堆中辐照过(Boidzon and Berlanga，1986)，并且正在 EBR-Ⅱ中辐照(Boltax 等，1991)。凤凰堆燃料棒包含一个 20mm 长的中间轴向增殖柱，其上、下裂变柱长度分别为 280 和 200mm。这个组件成功地辐照到 15%燃耗，注量为 $1.9\times10^{23}n/cm^2$，峰值线功率为 48kW/m，包壳壁厚中心温度为 650℃，包壳材料是 20%冷加工的 Ti 稳定 316 型不锈钢。

与均匀燃料棒性能比较，不均匀燃料棒有三个需要特别关注的问题：

——受中心区线功率不连续的影响，包壳应力会发生变化；

——在中心增殖层积累能迁移的裂变产物会导致与包壳的化学和机械相互作用；

——在裂变材料柱的高温区，可能会加速包壳变形和腐蚀。

图 11-42 是辐照到 11.7%燃耗和 $1.5\times10^{23}n/cm^2$ 注量燃料棒的结果。存在三个包壳变形区(AH 曲线)：在下裂变材料柱的顶部包壳变形最大，约为 1.3%，在上裂变材料柱顶部附近，变形约为 0.25%。第三个变形区在下裂变材料柱与内部增殖柱的界面处。作为比较，在图 11-42 中还绘出均匀燃料棒的性能(H 曲线)。

法国的轴向不均匀燃料组件辐照到 13.6%燃耗和 $1.7\times10^{23}n/cm^2$ 注量，也得到相似的结果；所不同的是最大包壳应变更大，约 2.5%。这些结果表明轴向不均匀堆芯概念可能成为将来增殖堆的一种选择。

• p. 375 •

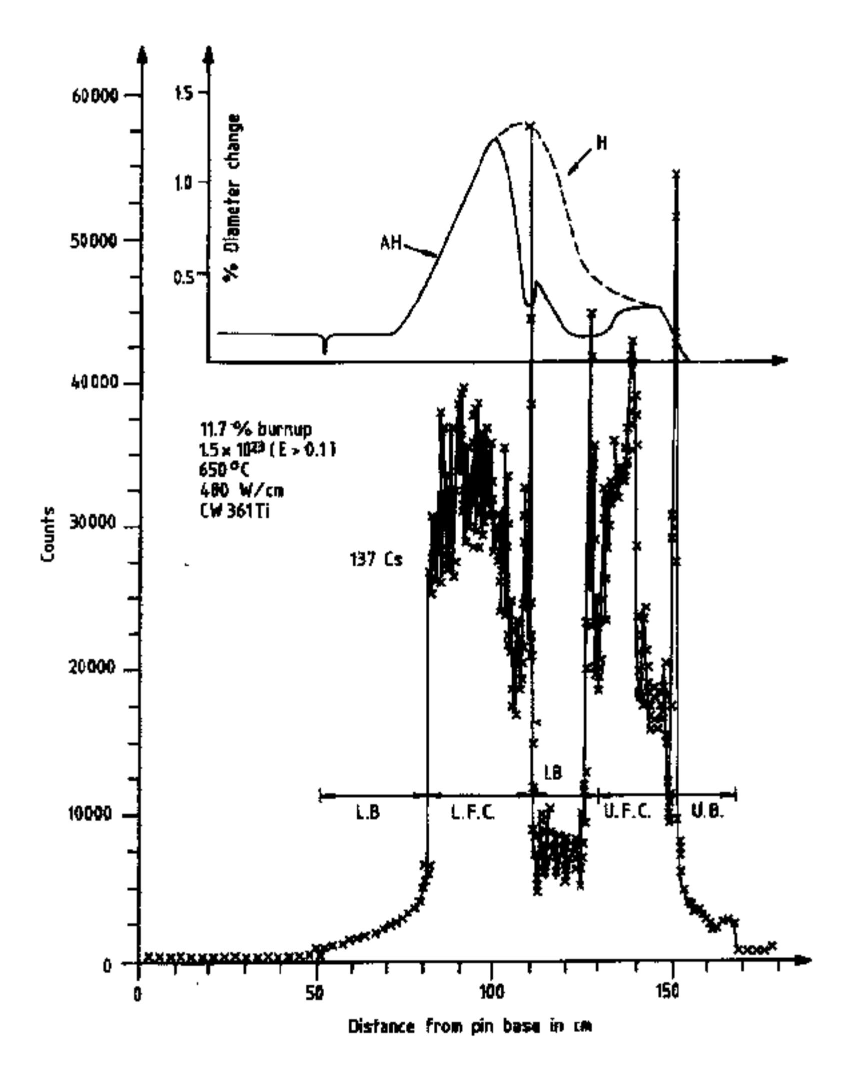


图 11-42　在凤凰堆中轴向不均匀混合氧化物燃料棒的性能(引自 Boidron 等,1986)

11.4　混合氧化物燃料的瞬态性能

反应堆瞬态过程中混合氧化物燃料性能研究可分为两个方面:运行瞬态试验和反应堆安全试验。运行瞬态试验主要涉及从预期的瞬态事件直到包壳破裂过程中燃料的行为。而反应堆安全试验是研究在假想堆芯毁坏事故(HCDA)初期包壳破裂的原因和性质。反应堆安全试验还研究严重事故过程中燃料棒破裂后的行为。下面只讨论运行瞬态试验方面的问题。新近的快堆会议(ANS,1990)为与安全有关的瞬态辐照试验提供了极好的现况报告。对运行瞬态试验的要求直接来自工程项目的需要(例如 FFTF,CRBR,PRISM 等)。但是下面只讨论一般要求,因为各个堆的设计有很多是重叠的。因此,运行瞬态试验的一般目的是(Boltax and Sackett,1981):

——验证反应堆堆芯部件能满足堆保护系统(PPS)允许的最具挑战性的事件和事件后果。

——对一定范围的事件和事件后果,确定部件失效与 PPS 能力之间的余量。

验证在设计运行范围(正常运行和运行瞬态)内描述部件损伤的设计(准则,分析方法等)的有效性。

美国在 TREAT 和 EBR-Ⅱ堆中已开展过运行瞬态试验计划。混合氧化物燃料的 TREAT 试验已进行了约 30 年,主要是与安全有关的试验(Wright 等,1990)。在 EBR-Ⅱ中混合氧化物燃料的运行瞬态试验在 60 年代和 70 年代曾间断地进行过,大量的工作是在 80 年代 DOE/PNC 运行瞬态试验计划开始后进行的(Tsai 等 1985;Boltax 等,1985)

燃料棒在 EBR-Ⅱ和 FFTF 中辐照后在 TREAT 中进行运行瞬态试验。混合氧化物燃料的 EBR-Ⅱ/TREAT 试验用 20%冷加工 316 不锈钢包壳,包括 21 根单棒辐照罐试验和一系列回路试验(Weber 等,1981)。图 11-43 是失效余量与功率剧增(ramp)速率关系的试验结果摘要,在功率剧增速率快的瞬态试验(50 ¢/s 和 3 $/s)证明具有相当大的超功率失效余量。在较低功率剧增速率(<10 ¢/s,这相当于 10%超功率/s)时,超功率余量小;并且因为数据少,所以不确定度较大。此外,达到高超功率水平(50%—100%)的缓慢功率聚增速率(<3 ¢/s)试验的瞬态试验能力是有限的。

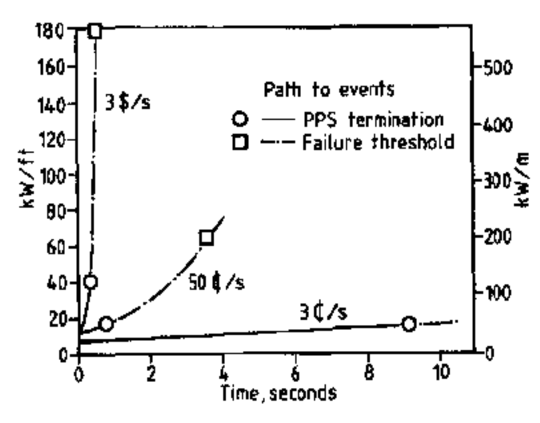


图 11-43　混合氧化物燃料棒:PPS 极限瞬态与失效阈值之间的余量(引自 Weber 等,1981)

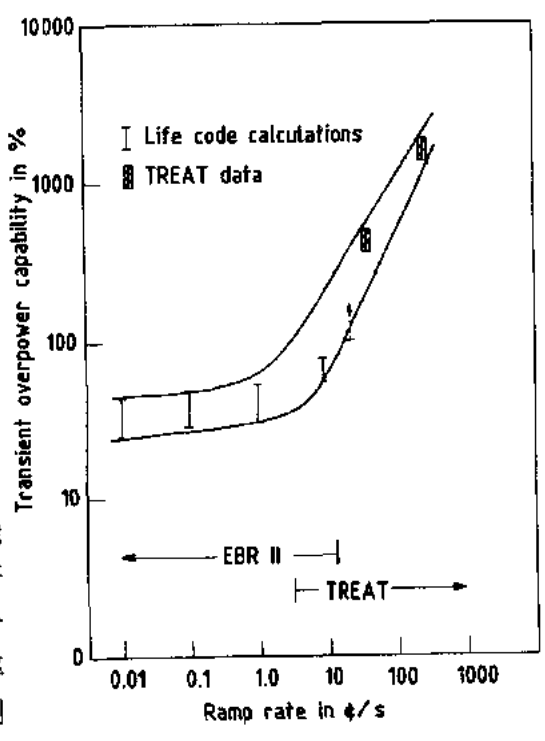


图 11-44　混合氧化物燃料棒瞬态超功率能力的计算与测量结果(引自 Boltax and Sachett,1981)

为了估计低功率剧增速率时的超功率能力,用最初版本的 LIFE-4 程序进行了分析研究(Boltax 和 Sackett,1981),这些保守的分析结果示于图 11-44。在低的功率剧增速率(0.01%—1.0%/s)时,超功率余量可能低到 25%—50%。显然,混合氧化物燃料棒在缓慢超功率事件时的易损性还需要进行实验研究。

前面提到的运行瞬态试验要求和普通负荷试验燃料棒性能数据的需求(见 11.3.2.3 节)是 EBR-Ⅱ的 DOE/PNC 运行瞬态试验计划的基础。1985 年就报道了瞬态超功率试验初步结果,包括已辐照过的燃料棒和增殖棒在缓慢功率聚增速率(0.1%/s)下试验到 60%超功率(Tsai 等,1985)。这些试验中没有发生包壳破裂,看到燃料熔化和大量燃料的

显微组织变化；然而最有意义的结果是包壳应变数据。在燃料和增殖元件的高温端看到低水平瞬态引起的包壳应变(0.1%—0.3%)。比较低与高有效密度燃料棒的数据后，认为应变是由 FCMI 引起的，瞬态超功率运行过程中引起燃料体积膨胀的因素是热膨胀，裂变气泡长大引起的燃料肿胀，燃料微裂纹和燃料熔化。这些初步结果表明，缓慢功率剧增速率(0.1%/s)下燃料和增殖棒至少可达 60%超功率；此值比 PPS 的事故保护停堆限值 25%超功率大得多。

• p. 378 •

还进行了另外三个超功率瞬态试验，列于表 11-10。在较大超功率情况下，发现有包壳破裂和明显因瞬态引起的包壳应变。瞬态引起的包壳应变随燃料有效密度和超功率比率的增大而增大；随包壳厚度增大而减小(图 11-45)。图 11-46 与前面介绍的图 11-44 相

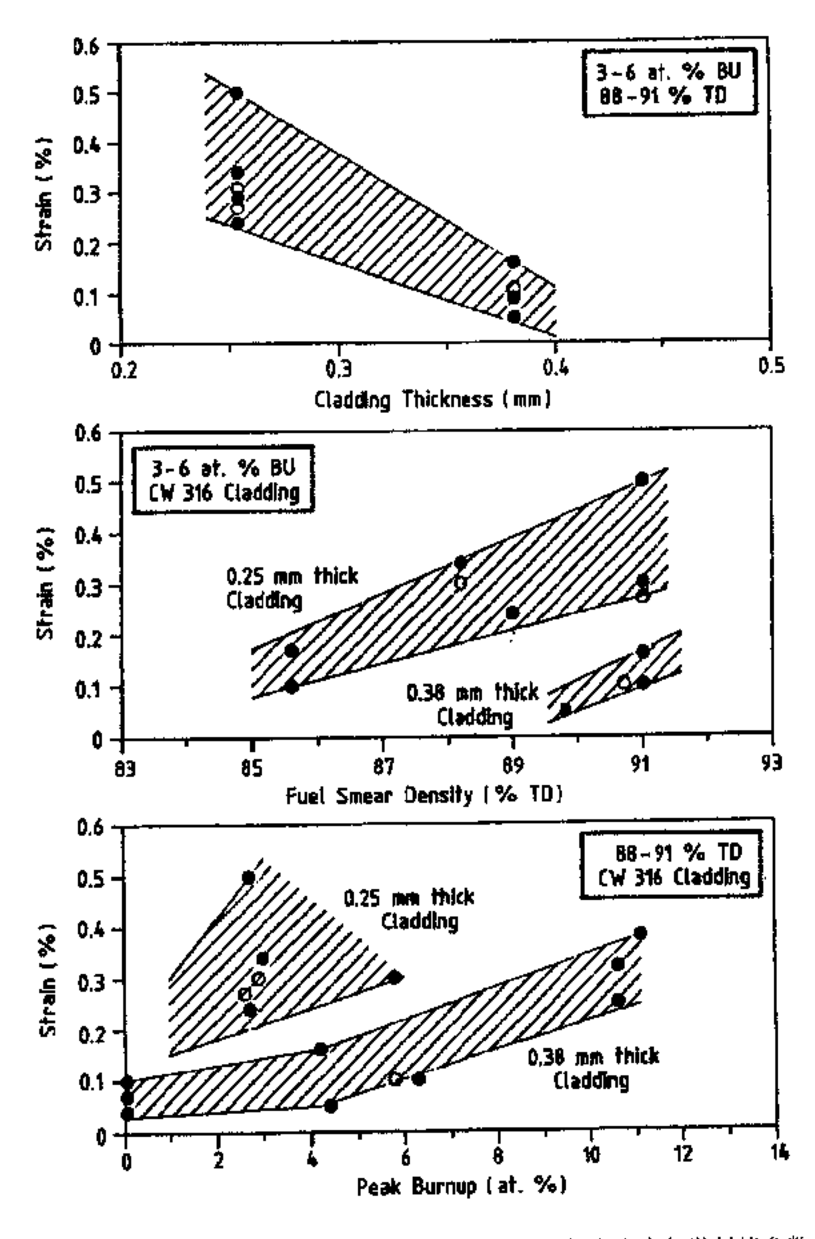


图 11-45　TOPI-IB(◦)和 TOPI-IC(•)瞬态超功率试验时包壳应变与燃料棒参数的关系

表 11-10 EBR-Ⅱ瞬态超功率试验摘要

	TOPI-1A	TOPI-1B	TOPI-1C	TOPI-1D
瞬变速率(%/s)	0.1	10	0.1	0.1
超功率(%)	62	98	100	90
破裂棒数目	0	2	2	1
瞬态引起的峰值包壳应变(%)	0.3	0.35	0.5	1.5

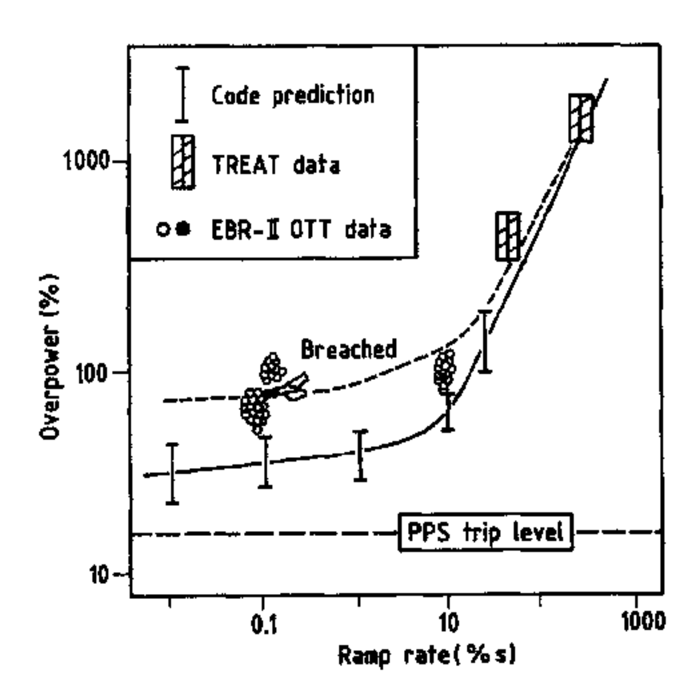


图 11-46 瞬态试验揭示的失效余量(引自 Katsuragawa 等,1991)

似,但加上了 EBR-Ⅱ运行瞬态数据。EBR-Ⅱ数据清楚地表明:用最初的 LIFE 程序计算的确很保守。正如在 11.5 节中说明的那样,LIFE 程序计算时用瞬态的包壳力学性能数据,由于在热室中燃料棒包壳受到环境气氛的污染,所以给出的强度值偏低。

· p. 379 ·

FFTF 燃料棒在 TREAT 中进行运行瞬态试验在 80 年代就开始了(Wright 等,1990)。FFTF 棒的 TREAT 瞬态试验结果与前述 EBR-Ⅱ燃料棒的结果(见图 11-43)很一致。TREAT 试验还包括 FFTF 辐照过的 CDE 燃料棒。HT9 包壳混合氧化物燃料棒的瞬态超功率试验结果示于图 11-47。在功率聚增速率为 5 和 100 ¢/s 情况下,HT9 包壳燃料棒的包壳破裂余度比 20%冷加工 316 型包壳的大。这个结果支持了采用铁素体材料作为混合氧化物燃料棒的包壳。

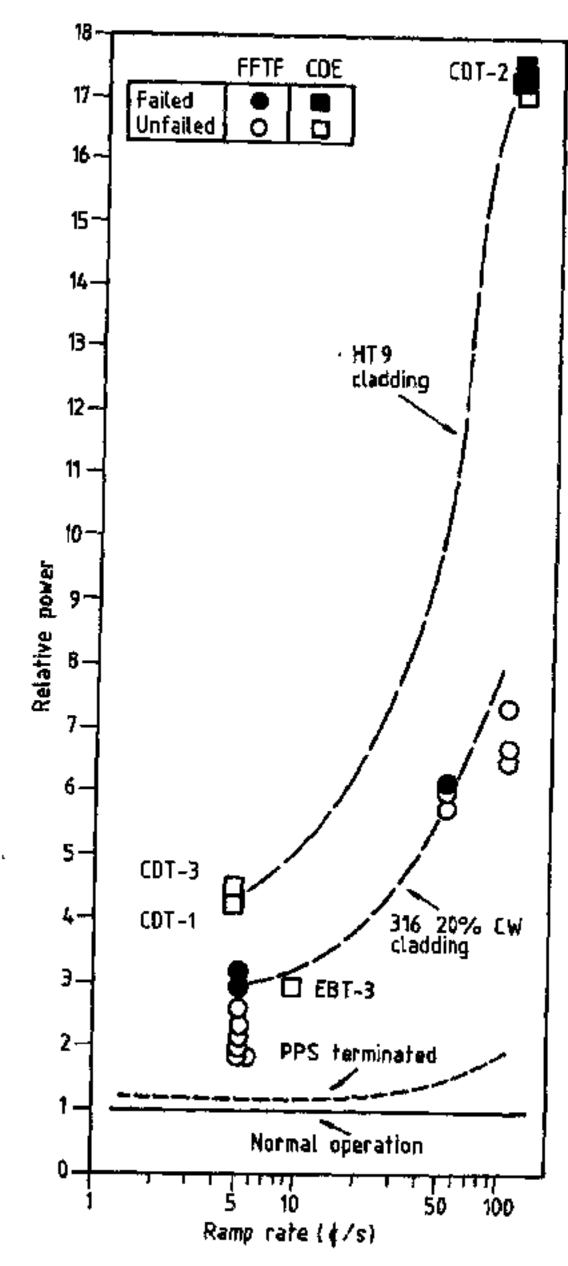


图 11-47 氧化物燃料瞬态试验表明的安全余度(Wright 等,1990)

11.5 燃料棒性能程序

开发 LMR 燃料是一个长期而费钱的过程。例如为了开始生产和在示范堆中引入先进混合氧化物燃料棒(例如用 HT9 取代 CW316 包壳)至少要花 10 年开发、试验和评估时间,以及总计五千万到一亿美元。在这个开始阶段完成时,实质性的收获是证实了先进设计,内容广泛的数据库和在所要求工况下燃料性能知识。先进的燃料性能知识包含在设计准则、材料性能数据、性能关系式和性能计算机程序中。在这个阶段,复杂和费钱的辐照试验及相关的辐照后检查数据以文件形式存挡;由此获得的知识使燃料设计方法得到改进。

如上所述,燃料设计方法改进的一部分体现在燃料性能程序中。可能需要几个燃料性能程序,例如燃料棒在正常和异常工况下的性能,燃料组件性能和燃料安全分析程序。本节主要讨论正常和异常运行的燃料棒性能程序。关于燃料组件性能和燃料安全分析程序读者可参阅大量的已有文献(BNES,1990;ANS,1990)。

· p. 380 ·

世界各国的实验研究和燃料元件设计都要用 LMR 燃料棒性能程序,例如美国的 LIFE-4 程序(Biancheria 等,1986),英国的 TRAFIC(Mathews 等,1986),日本的 CEDAR (Mizuno 等,1986),德国的 SATURN-S 和 IAMBUS(Steinmetz 等,1990)。下面介绍 LIFE 程序的历史,内容和应用举例。

用图 11-48 说明燃料棒设计和开发过程及燃料性能程序的中心作用。设计工作从燃料设计技术条件开始;但是不存在明显的终点,因为只要有更换燃料的需求,就会有刺激改进燃料(例如降低成本)的动力,这过程就会不断继续下去。

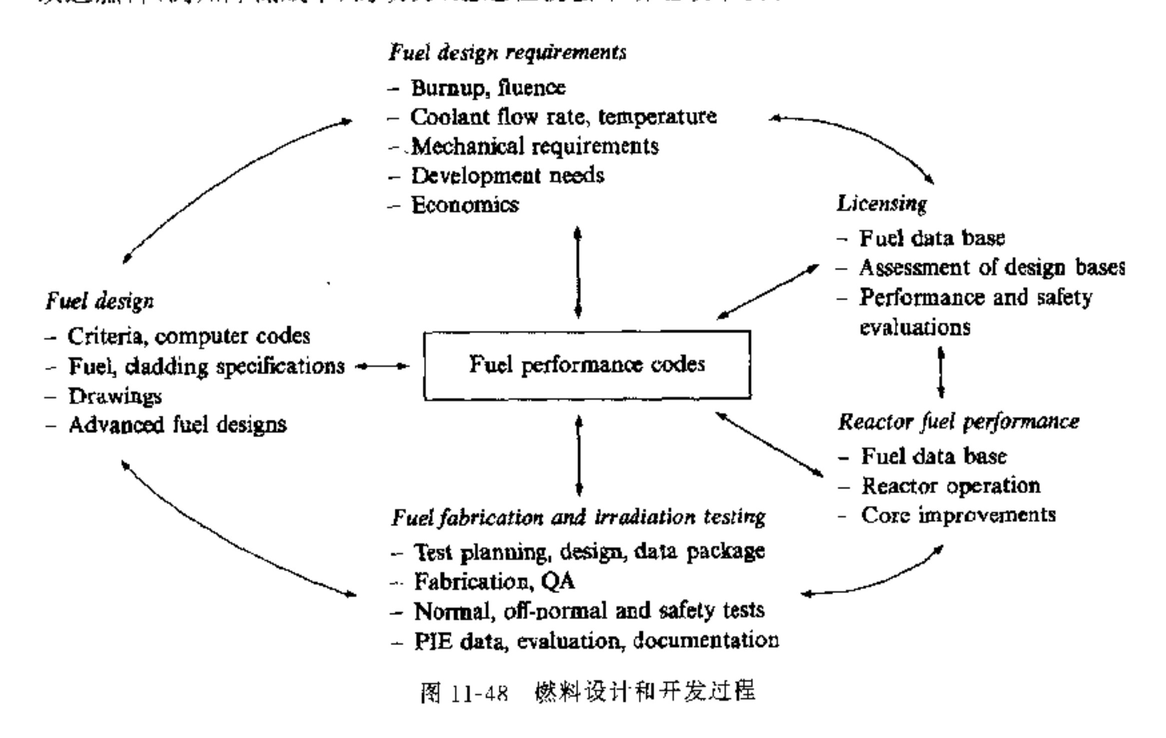


图 11-48 燃料设计和开发过程

11.5.1 LIFE 程序历史

在 60 年代后期,美国对燃料棒性能程序开发已进行了很多工作。在 1971 年的一次国际会议上,美国的计划现况报告披露正在平行地开发五个燃料棒程序(见表 11-11)(ANS,1971)。

· p. 381 ·

1971 年会议后不久,决定把美国的工作集中到一个程序上,即扩展 ANL 的 LIFE 程序。成立了 LIFE 程序工作组。这个工作组的首件产品是 LIFE-3 程序(Stephen 等,1977)。开发这个程序的方法包含下面三个基本原则:

——用已建立的和验证适用的分析方法。

——用基本原理建立唯象的模型,以扩大它们的应用范围。

表 11-11 燃料棒性能程序

研究单位	程序名称	参考文献
Argonne National Laboratory	LIFE-1	Weeks et al. (1971)
Atomics International	PROFIT	Nathan et al. (1971)
General Electric	BEHAVE-1	Oldberg et al. (1971)
Oak Ridge National Laboratory	FMODEL	Homan et al. (1971)
Westinghouse Electric	OLYMPUS	Boltax et al. (1971)

——用实验得到的材料数据,以减少模型和未充分了解的性能引起的不确定性;用燃料棒的辐照试验数据,使燃料棒性能计算可靠。

LIFE-3 程序完成后,这个工作组立即开始两个版本的 LIFE-4 程序工作;一个是稳态的,另一个是瞬态性能。LIFE-4 稳态和瞬态程序的初始版本在 1978 年完成,1979 年存档(Harbourne 等 1979;Roth 等,1979)。

在 1982 年,LIFE 程序系列的进一步开发集中在西屋公司进行。LIFE 程序的改进版本称为 LIFE-4(Rev. 1),出现在 1986 年(Biancheria 等,1986)和 1990 年(Boltax 等,1990). LIFE-4(Rev. 1)程序有处理稳态和瞬态的能力,但是不包括破裂后燃料棒行为程序。

11.5.2 LIFE 程序介绍

LIFE-4 程序含有(U,Pu)O_2 和 UO_2 芯块及包壳的一维广义平面应变力学分析程序。还态的有对燃料、包壳、各种流动和静态的冷却剂的稳态及瞬态分析系统。用列在图11-49的唯象模型计算燃料和包壳的热学和力学性能:例如燃料重结构,包壳腐蚀,包壳变形和破裂。

用同一个程序进行稳态和瞬态分析能对燃料棒和增殖棒的整个辐照试验提供一个前后一致的分析方法。在稳态程序的基础上引入瞬态传热、熔化燃料的行为和包壳高应变速率行为,就能用于分析瞬态事件。瞬态分析还有一个特点是能分析在静态 NaK 辐照罐中和流动钠回路中的 TREAT 试验。

LIFE-4 程序把内容广泛的材料、燃料和增殖棒辐照数据库装入一个协调的框架内,可用于反应堆设计中的内插和外推、设计稳态和瞬态的燃料棒实验和用于鉴定关键实验。LIFE-4(Rev. 1)程序曾用大量 EBR-Ⅱ 的热学和力学性能数据进行过校核。

稳态校核方法首先是寿期初的热学性能校核。随后是有限的力学分析校核,接着是较高燃耗的热学分析系统再校核。处理热学和力学分析校核之间的相互作用,使两个系统相互协调。对燃料模型和性能方面的一些不很确切的参数,在物理真实性和测量不确定度范围内作些调整,以便缩小程序计算结果与燃料棒 PIE 数据之间的偏差。

· p. 382 ·

用调整燃料的高温区热传导方程、间隙导热模型中可调节的系数和气孔迁移速率表达式的常数方法进行热学校核。要用的燃料棒数据是燃料重结构半径及开始熔化的轴向位置和线功率。LIFE-4(Rev. 1)程序的稳态热学校核用了 52 根燃料棒的 95 个截面数据。

力学校核用的主要参数是裂变气体释放表达式的和燃料肿胀模型的常数。在力学校

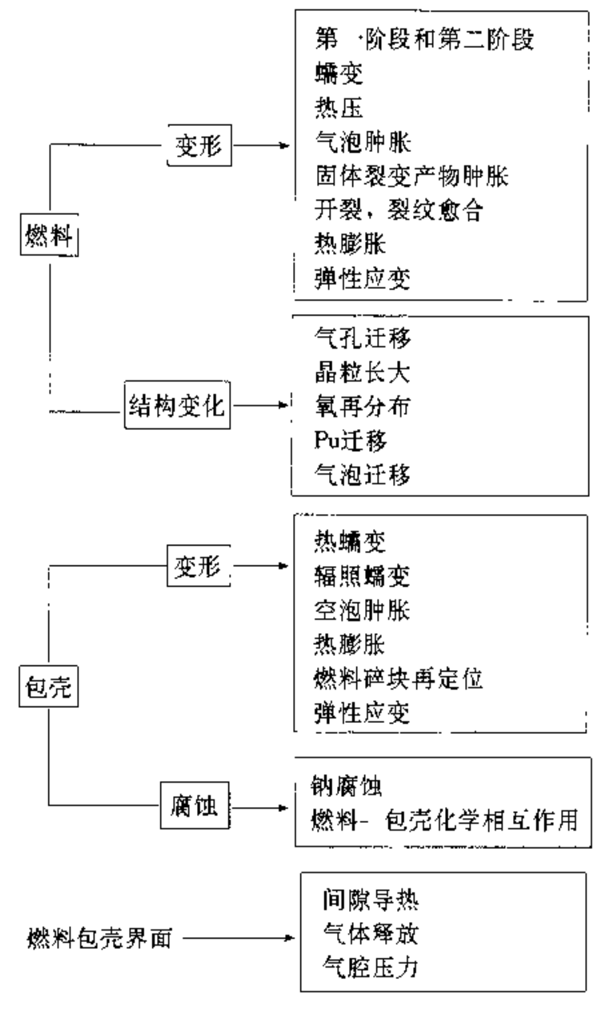


图11-49 LIFE-4模型和分析

核时包壳肿胀的测量和计算结果要作调整，使其相互等价。这样处理后，使力学性能校核基本上不依赖包壳肿胀，而只与包壳堆内蠕变有关。LIFE-4(Rev. 1)力学校核用了 23 根燃料棒的 90 个截面数据。

· p. 383 ·

用 TREAT 试验数据进行了瞬态热学校核；数据库包含 4 次辐照后燃料棒的和 3 次未辐照棒的瞬态试验数据。瞬态力学校核涉及 6 根燃料棒(1 根未经预辐照)，其中 5 根曾用于瞬态热学校核。

用程序预测未被用于校核程序的燃料棒的行为，从而验证 LIF-4(Rev. 1)程序的有效性。对 64 根 EBR-Ⅱ辐照棒，13 根 FFTF 辐照棒和 12 根 TREAT 瞬态试验棒计算结果，使程序成功地通过有效性检验。

将介绍几个 LIFE-4 程序计算结果的例子。用程序预测值与测量数据比较和作误差趋向曲线方法，评估程序校核的质量，并检查程序预测是否存在较大偏差。检验了 70 多条误差趋向曲线表明，主要性能(即熔化线功率，裂变气体释放，包壳机械应变，中心孔半径等)的结果是可以接受的。

图 11-50 是在燃料棒上部开始熔化段，熔化线功率的测量值与计算值比较。可见在很宽的熔化线功率范围内两者很一致。图 11-51 示出计算的包壳机械应变平均偏差与燃耗

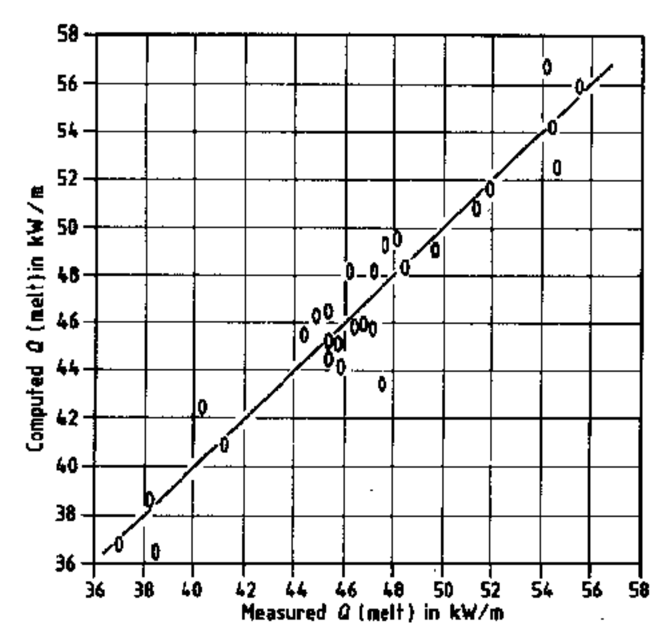


图 11-50　计算的熔化线功率与测量的熔化线功率之间的线性校正曲线(引自 Sundquist,1990)

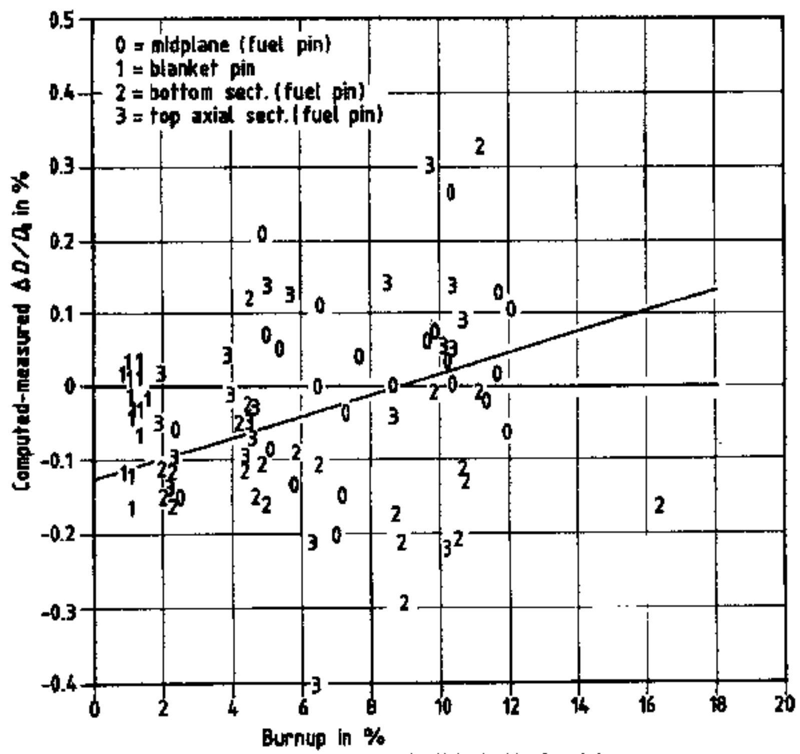


图 11-51　计算的直径机械应变偏差与燃耗的关系(引自 Sundquist,1990)

的关系。在低燃耗时,LIFE-4 程序倾向于低估机械应变;在燃耗 6%到 12%范围内,程序计算值与测量值之间从统计角度看获得最佳的一致。注意,最大机械应变接近 1%,而数据分散一般是±0.2%。类似的结果见图 11-52,示出包壳机械应变偏差与燃料有效密度的关系;对高有效密度(>90%TD)燃料,LIFE-4 程序倾向稍低估机械应变。



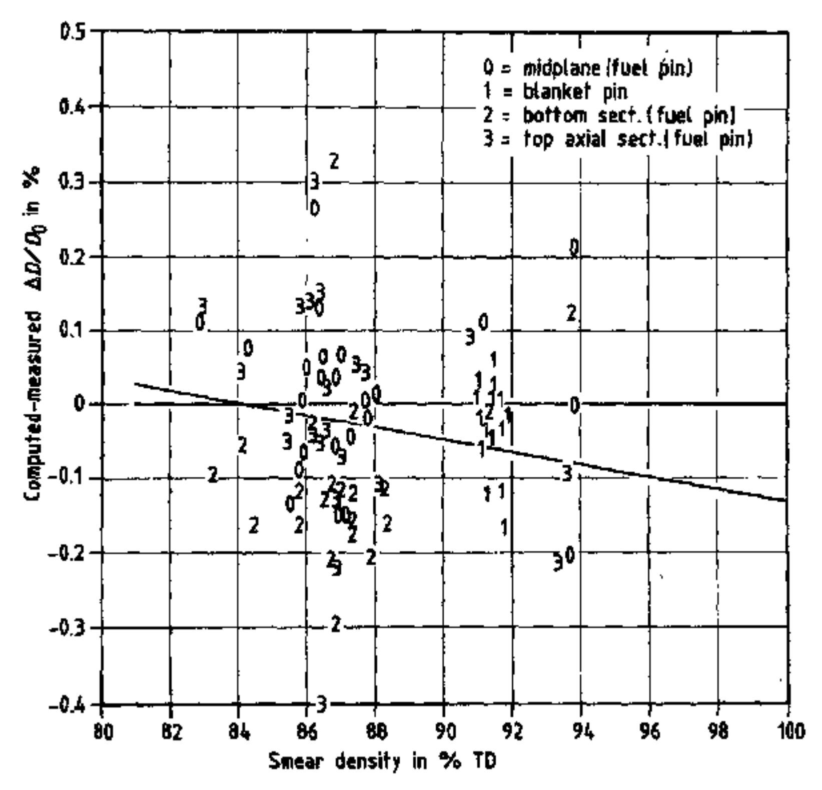


图 11-52 计算的直径机械应变偏差与有效密度的关系(引自 Sundquist，1990)

11.5.3 LIFE 程序应用举例

• p. 385 •

下面有选择地介绍几个 LIFE-4(Rev. 1)计算例子；包括在 EBR-Ⅱ，FFTF 和 PFR 中辐照时燃料棒的行为和超长寿命燃料棒的性能。

LIFE 程序广泛地用于计划制订和评价混合氧化物燃料棒的辐照性能，该辐照是 DOE/PNC 运行瞬态试验计划的一部分(Boltax 等，1990)。在前面讨论这个计划获得的结果(见表 11-5)时，曾谈到燃料棒敏感性研究。这里较详细介绍 LIFE 程序的这些敏感性研究。

如表 11-5 所示，初步分析苛刻设计 D9 包壳燃料棒稳态试验结果后表明，与测得的包壳应变相当符合。但是，高 CDF 值(1.25)标志了在约 7%燃耗时会出现较高的包壳破裂概率；由于并未出现燃料棒失效，所以要对高 CDF 值可能的解释进行评价。考虑过两个因素：首先可能是包壳温度比预期的低；另一个可能性是堆内包壳蠕变较大，特别当温度在 550℃以上时。因此，用 LIFE-4 程序进行敏感性研究应包含计算包壳温度降低和 D9 包壳在堆内的高温蠕变；这一研究工作的部分结果示于表 11-12。

表 11-12 LIFE-4 程序敏感性研究结果的例子(EBR-Ⅱ中 DOE/PNC 运行瞬态试验)

	包壳应变 (%)[a]	CDF	EOL 裂变气体压力 (MPa)	EOL FCMI (MPa)
名义	1.5	1.25	4.0	7.1
−20℃	1.1	0.6	3.9	6.9
−20℃[b]	1.5	0.5	3.9	6.8

a 测得的包壳应变是 1.5%－2.0%。
b 包括被加速的包壳蠕变。

敏感性研究表明，单是包壳温度降低就能使包壳应变和CDF值都减小。然而，如果是包壳温度降低较少和堆内蠕变增加40%的联合作用，则与测量的包壳应变符合得很好，并且CDF值也与不存在包壳破裂相一致。注意，包壳温度下降20℃和包壳应力减少8.5%会使CDF值下降50%以上。

• p. 386 •

ACO-1组件在FFTF中的试验结果(示于图11-41)也用LIFE-4程序进行了评估。图11-53是用LIFE-4程序计算得到的峰值包壳应变与峰值时间平均包壳温度的关系。在峰值包壳温度低于540℃情况下，包壳应变实际上对温度不敏感。然而当温度更高时，包壳应变随温度升高而增大。温度在550—600℃范围内，ACO-1燃料棒包壳应变的主要原因是FCMI(包括铯与燃料反应)和HT9抗蠕变性能下降的联合作用。

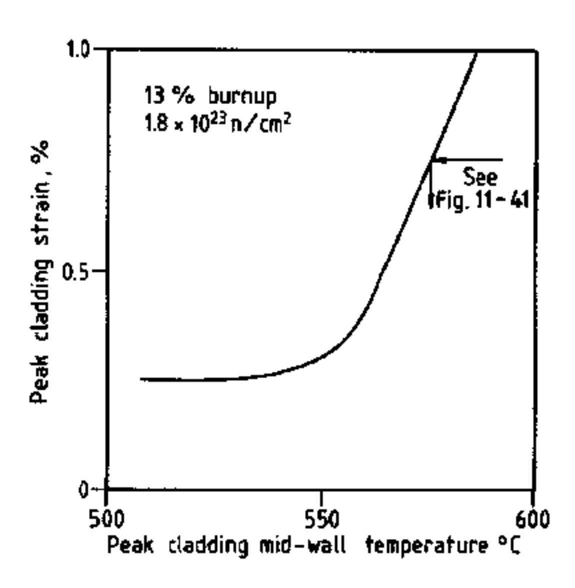


图 11-53 用LIFE程序对ACO-1燃料组件计算结果

LIFE-4程序曾用于评价TRAFIC(UK)程序对PE16包壳混合氧化物燃料棒的计算结果(见表11-8)。LIFE-4程序对欧洲快堆(EFR)设计条件下的高密度(96%TD)实心和环形芯块计算结果示于表11-13。TPAFIC程序计算结果是环形芯块的峰值包壳应变为2.2%，即使在局部热点(全寿期为650℃)情况下，出现包壳破裂的可能性也是低的(Cloe，1990)。LIF4—4程序计算结果是环形芯块峰值包壳应变为1.9%—3.2%，实心芯块的为2.0%—3.5%；还给出PE16堆内蠕变的不确定度。环形芯块的正常和热点CDF值都相当低，这表明包壳破裂概率低。但是实心芯块的CDF值比环形芯块的大得多，所以估计会出现一些包壳破裂。这些计算结果说明英国选用低有效密度环形芯块设计的优点。

表 11-13 用LIFE-4研究PE16包壳的EFR混合氧化物燃料棒

燃料芯块	堆内蠕变	峰值燃耗	计算的总应变 (X/L = 0.5)	计算的CDF值 (X/L=0.9)	
		%	%	名义值	热斑[a]
环形	0.1	20	1.9	0.04	0.22
	1.0	20	3.2	0.035	0.19
实心	0.1	18	2.0	0.12	0.6
	1.0	18	3.5	0.10	0.39

a 设在SOL时为+50℃。

LIFE 4程序应用的最后一个例子是计算在很高燃耗(20%—40%)时HT9包壳混合氧化物燃料棒的性能，它是高密度(93%TD)环形芯块，燃料有效密度为80%TD

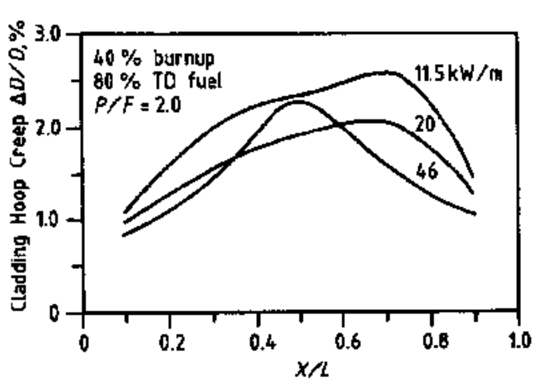


图 11-54 超长寿命 HT9 包壳燃料棒机械应变分布的计算结果(引自 Biancheria 等,1986)

(Biancheria 等,1986)。图 11-54 是 LIFE-4 程序计算结果,棒的燃耗为 40%,快中子注量为 4×10^{23}n/cm^2,在 11—45kW/m 范围内的三个线功率水平。假如 SOL 时峰值包壳外侧温度低于 600℃,并且气腔对燃料(P/F)体积比大,则在宽广的线功率范围内可达满意的高燃耗(30%—40%)。超长寿命燃料在低线功率水平(<25kW/m)时的总破裂概率(包括低速瞬态超功率事件:0.1%/s,25%超功率)估计是极低的。

• p. 387 •

11.6 总 结

本章综述了第一和第二代混合氧化物燃料棒在 LMR 试验堆和原型堆中的性能。回顾了混合氧化物燃料的发展过程;从工业不锈钢包壳的燃料棒开始,发展到目前以低肿胀和高强度奥氏体钢及铁素体/马氏体不锈钢作包壳的燃料棒。以 HT9,15.15Ti 和 PE16 合金作包壳的的第二代混合氧化物燃料棒已达到高燃耗(15%—20%)和高中子注量(2.0 到 3.0×10^{23}n/cm^2)。分析研究指出:30%－40%燃耗也是可能达到的,可用于超长寿命堆芯。

混合氧化物燃料性能讨论的内容包括:详细讨论了 FCMI,并对燃料棒破裂作了总结。关于 FCMI 行为的结论是,燃料肿胀能产生很大的包壳应力;并且随着第二代低肿胀包壳材料推广应用,这个效应的重要性将增加。分析已有的包壳破裂数据表明,基于应力-断裂数据的 CDF 方法是分析破裂数据的有用途径。由于分析上未能作出解释的局部热点和/或棒与棒机械相互作用,使绕丝和格架燃料棒束的包壳发生破裂的 CDF 值比预期的低。

运行瞬态过程中,混合氧化物燃料棒的性能已成功地得到了演示验证。在低功率聚增速率(0.1%/s)下达到 100%超功率的苛刻设计燃料棒运行瞬态试验进行得很成功。

世界许多国家在开发燃料棒性能程序,这些计算机程序(例如 LIFE,TRAFIC,CEDAR,SATURN-S,IAMBUS 等)能描述混合氧化物燃料棒的稳态和瞬态辐照性能。这些程序广泛地用于 LMR 燃料的设计和许可证申请,以及用于计划制订和帮助辐照试验计划的设计。列举了第一代和第二代燃料棒的程序分析和测量的例子。

LMR 混合氧化物燃料是成熟和已得到验证的技术。世界范围正在进行的主要开发计划将在可靠性、经济性和安全性方面发展这项技术。

11.7 参考文献

ANS (1971), *Proc. Fast Reactor Fuel Element Technology, New Orleans*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society.

ANS (1990), *Int. Fast Reactor Safety Meeting, Snowbird*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, four volumes.

ASTM (1990), *Proc. Fourteenth Int. Symp. Effects of Radiation on Materials* STP 1046. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.

Bajaj, R., Diamond, S., Chickering, R. W., Bleiberg, M. L. (1980), *Tenth Int. Symp. Effects of Radiation on Materials, Savannah*. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, pp. 541–561.

Baker, R. B., Bard, F. E., Ethridge, J. L. (1991), *Conf. Proc., LMR: A Decade of LMR Progress and Promise*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 184–195.

Biancheria, A., Brizes, W. F. (1983), *Trans. American Nuclear Society 44*, 247–248.

Biancheria, A., Roth, T. S., Nayak, U. P., Boltax, A. (1979), *Int. Conf. Fast Breeder Reactor Fuel Performance, Monterey*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 513–535.

Biancheria, A., Boltax, A., Sundquist, B. E. (1986a), *Int. Conf. Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors, Tucson*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 3-75–3-91.

Biancheria, A., Roth, T. S., Sundquist, B. E. (1986b), *Int. Conf. Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors, Tucson*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 5-1–5-15.

Bleiberg, M. L., Bennett, J. W. (1977), *Int. Conf. Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials, Scottsdale*. New York: American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers.

BNES (1990), *Int. Conf. Fast Reactor Core and Fuel Structural Behavior, Inverness*. London: British Nuclear Energy Society.

Boidron, M., Berlanga, C. (1986), *Int. Conf. Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors, Tucson*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 3-17–3-24.

Boltax, A. (1991), *Conf. Proc., LMR: A Decade of LMR Progress and Promise*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 217–222.

Boltax, A., Sackett, J. E. (1981), *Proc. Reactor Safety Aspects of Fuel Behavior, Sun Valley*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 1-201–1-210.

Boltax, A., Biancheria, A., Harbourne, B. L., Soffa, T. P. (1971), *Proc. Fast Reactor Fuel Element Technology, New Orleans*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 157–200.

Boltax, A., Foster, J. P., Nayak, U. P. (1983), *Proc. Dimensional Stability and Mechanical Behavior of Irradiated Metals and Alloys, Brighton*. London: British Nuclear Energy Society, pp. 21–24.

Boltax, A., Levine, P. J., Spencer, D. R., Soffa, T. P., Chang, A. L., Shibahara, I. (1985), *Proc. Nuclear Fuel Performance, Stratford-upon-Avon*, Vol. I. London: British Nuclear Energy Society, pp. 295–300.

Boltax, A., Sundquist, B., Shikakura, S., Asaga, T. (1990a), *Int. Fast Reactor Safety Meeting, Snowbird*, Vol. II. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 427–436.

Boltax, A., Sundquist, B., Shikakura, S., Asaga, T. (1990b), *Int. Fast Reactor Safety Meeting, Snowbird* Vol. IV. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, 155–164.

Boltax, A., Neimark, L. A., Tsai, H., Katsuragawa, M., Shikakura, S. (1991), *Int. Conf. Fast Reactor and Its Fuel Cycles, Kyoto*. Atomic Energy Society of Japan.

Boltax, A., Garkisch, H. D., Hirai, K., Mitsugi, T. (1992), *Trans. Am. Nucl. Soc. 66*, 218.

Brager, H. R., Perrin, J. S. (1982), *Proc. Eleventh Int. Symp. Effects of Radiation on Materials, Scottsdale* STP 782. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.

Bramman, J. I., Bagley, K. Q., Cawthorne, C., Fulton, J. E. (1971), *Radiation-Induced Voids in Metals, Albany*. U.S. Atomic Energy Commission, pp. 125–141.

Brown, C., Linekar, G. A. B., Fulton, E. J. (1983), *Proc. Dimensional Stability and Mechanical Behavior of Irradiated Metals and Alloys, Brighton*. London: British Nuclear Energy Society, I, pp. 29–32.

Cawthorne, C., Fulton, E. J. (1967), *Nature 216*, 515–517.

Cole, G. C. (1990), *Int. Conf. Fast Reactor Core and Fuel Structural Behavior, Inverness*. London: British Nuclear Energy Society, pp. 25–32.

Corbett, J. W., Ianiello, L. C. (1971), *Radiation-Induced Voids in Metals, Albany*. U.S. Atomic Energy Commission.

Doncals, R. A., Andre, S. K., Porter, C. A., Kalinowski, J. E., Gundy, L. M., Coffield, R. D., Markley, R. A. (1985), *Trans. American Nuclear Society 50*, 340.

Dupuoy, J. M. (1982), *Proc. Eleventh Int. Symp. Effects of Radiation on Materials, Scottsdale* STP 782. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, 1179–1196.

Ehrlich, K., Calza, A., Levy, V., Brown, C., Lipens, M. (1986), *Int. Conf. Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors, Tucson*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 4-1–4-16.

Foster, J. P., Nayak, U. P. (1981), *J. of Nuclear Materials 101*, 295–313.

Hales, J. W., Baker, R. B. (1986), *Int. Conf. Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors, Tucson*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 2-12–2-25.

Hanson, J. E., Roake, W. E. (1971), *Proc. Fast Reactor Fuel Element Technology, New Orelans*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 497–516.

Harbourne, B. L., Patel, M. R., Stephen, J. D.,

Sundquist, B. E., Billone, M. C., Dutt, D. S., Ostermeier, B. J. (1979), *Int. Conf. Fast Breeder Reactor Fuel Performance, Monterey*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 619–641.

Higginson, P. R., Lilley, R. J. (1990), *Int. Conf. Fast Reactor Core and Fuel Structural Behavior, Inverness*. London: British Nuclear Energy Society, pp. 307–314.

Homan, F. J., Cox, C. M., Lackey, W. J. (1971), *Proc. Fast Reactor Fuel Element Technology, New Orleans*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 243–258.

Huet, J. J., Delbrassine, A., Van Asbroeck, P., Vandermeulen, W. (1977), *Int. Conf. Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials, Scottsdale*. New York: American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, pp. 357–366.

Itaki, T., Yuhara, S., Shibahara, I., Kubota, H., Itoh, M., Nomura, S. (1987), *Materials for Nuclear Core Applications*. London: British Nuclear Energy Society, pp. 203–210.

Jacobi, W. (1989), *Nuclear Technology 88*, 185.

Kashihara, H., Shikakura, S., Yokouchi, Y., Shibahara, I., Matsushima, H., Yamamoto, K. (1990), *Int. Conf. Fast Reactor Core and Fuel Structural Behavior, Inverness*. London: British Nuclear Energy Society, pp. 243–248.

Katsuragawa, M., Shikakura, S., Nomura, S., Asaga, T., Ukai, S., Kaneko, H. (1991), *Conf. Proc., LMR: A Decade of LMR Progress and Promise*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 204–214.

Lambert, J. D. B., Neimark, L. A., Murphy, W. F., Dickerman, C. E. (1971), *Proc. Fast Reactor Fuel Element Technology, New Orleans*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, 517–554.

Languille, A., Plitz, H., Bagley, K., Delbrassine, A. (1990), *Int. Fast Reactor Safety Meeting, Snowbird*, Vol. II. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 165–176.

Lawrence, L. A., Jensen, S. M., Hales, J. W., Karnesky, R. A., Makenas, B. J: (1986), *Int. Conf. Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors, Tucson*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 3-62–3-74.

Leclere, J., deMaria, R., Morelle, J. M., Muhling, G., Swanson, K. (1986), *Int. Conf. Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors, Tucson*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 2-26–2-37.

LeNaour, F., Hugon, M. P., Grosjean, P., Maillard, A., Seran, J. L. (1973), *Materials for Nuclear Reactor Core Applications*. London: British Nuclear Energy Society, pp. 211–217

Levine, P. J., Nayak, U. P., Schwallie, A. L., Boltax, A. (1979), *Int. Conf. Fast Breeder Reactor Fuel Performance, Monterey*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 143–154.

Levine, P. J., Schulze, G. W., Soffa, T. P., Boltax, A. (1986), *Int. Conf. Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors, Tucson*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 3-92–3-103.

Lovell, A. J., Chin, B. A., Gilbert, E. R. (1981), *J. of Materials Science 16*, 870–876.

Lovell, A. J., Fox, G. L., Sutherland, W. H., Hecht, S. L. (1986), *Int. Conf. Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors, Tucson*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 3-25–3-35.

Makenas, B. J. (1985), *Proc. Twelfth Int. Symp. Effects of Radiation on Materials* STP 870. Philadelphia, PA: American Society for Testing Materials, pp. 202–241.

Makenas, B. J. (1986), *Int. Conf. Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors, Tucson*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 3-52–3-61.

Makenas, B. J. (1987), *Proc. Thirteenth Int. Symp. Radiation Effects on Materials, Seattle* STP 955. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, pp. 146–153.

Makenas, B. J., Chastain, S. A., Gneiting, B. C. (1991), *Conf. Proc., LMR: A Decade of LMR Progress and Promise*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 176–183.

Matthews, J. R., Coleman, P. E., Thetford, R., Gardner, A. W. (1986), *Int. Conf. Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors, Tucson*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 5-16–5-27.

Mizoo, N., Shibahara, I., Kamei, M. (1989), in Japanese, *Genshiryoku Kogyo*.

Mizuno, T., Nagai, S., Itaki, T., Nakae, N., Tanaka, K. (1986), *Int. Conf. Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors, Tucson*. Hinsdale, IL: American Nuclear Scoiety, pp. 5-28–5-39.

Nathan, M. E., Schweinberg, R. N. (1971), *Proc. Fast Reactor Fuel Element Technology, New Orelans*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 201–210.

Nomura, S, Shikakura, S., Ukai, S., Seshimo, I., Harada, M., Shibahara, I., Katsuragawa, M. (1991), *Int. Conf. Fast Reactor and Its Fuel Cycles, Kyoto*. Atomic Energy Society of Japan.

Oldberg, S., Hines, D. P. (1971), *Proc. Fast Reactor Fuel Element Technology, New Orleans*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 137–156.

Powell, R. W., Johnson, G. D., Hamilton, M. L., Garner, F. A. (1986), *Int. Conf. Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors, Tucson*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 4-17–4-29.

Puigh, R. J., Hamilton, M. L. (1987), *Proc. Thirteenth International Symp. Influence of Radiation on Material Properties* STP 956, Part II. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, pp. 22–29.

Ratier, J. L., Chalony, A., Clottes, G., Chantoin, P., Courcon, P. (1986), *Int. Conf. Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors, Tucson*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 2-51–2-64.

Roth, T. S., Atcheson, D. B., Biancheria, A., Billone, M. C., Stephen, J. D., Sundquist, B. E. (1979), *Int. Conf. Fast Breeder Reactor Fuel Performance, Monterey*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 642–654.

Shibahara, I., Ukai, S., Orose, S., Shikakura, S. (1992), *Trans. Am. Nucl. Soc. 66*, 220.

Simnad, M. T. (1989), *Technical Reports Series No. 299*. Vienna: International Atomic Energy Agency.

Steinmetz, B., Fenniker, K., Habel, R., Patzer, G., Plitz, H., Geithoff, D., Steiner, H. (1990), *Int. Conf. Fast Reactor Core and Fuel Structural Behavior, Inverness*. London: British Nuclear Energy Society, pp. 9–16.

Stephen, J. D., Biancheria, A., Billone, M. C. (1977), *Proc. Advanced LMFBR Fuels, Tucson*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 562–581.

Strain, R. V., Tsai, H. C., Neimark, L. A., Aratani, K. (1986), *Int. Conf. Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors, Tucson*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 6-21-6-34.

Sundquist, B. E. (1990), Personal Communication.

Swanson, K. M. (1990), Personal Communication.

Swanson, K. M., Linekar, G. A. B., Bagley, K. Q. (1986), *Int. Conf. Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors, Tucson*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp.2-38–2-50.

Till, C. (1990), *Int. Fast Reactor Safety Meeting, Snowbird*, Vol. IV. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 449–460.

Tsai, H.; Neimark, L. A., Tani, S., Shibahara, I. (1985), *Proc. Nuclear Fuel Performance, Stratford-upon-Avon*, Vol. 1. London: British Nuclear Energy Society, pp. 287–294.

Washburn, D. F., Weber, J. W. (1986), *Int. Conf. Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors, Tucson*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 2-1-2-11.

Wassilew, C., Ehrlich, K., Bergmann, H. J. (1987). *Proc. Thirteenth International Symp. Influence of Radiation on Material Properties*, STP 956, Part II. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, pp. 30–53.

Weber, E. T., Hikido, T., Washburn, D. D. (1981), *Proc. Reactor Safety Aspects of Fuel Behavior, Sun Valley*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 1-186–1-200.

Weber, E. T., Pitner, A. L., Hunter, C. W., Thielges, J. R., Bard, F. E. (1986), *Int. Conf. Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors, Tucson*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 6-1–6-11.

Weber, J. W., Almassy, M. Y., Karnesky, R. A. (1979), *Int. Conf. Fast Breeder Reactor Fuel Performance, Monterey*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 87–99.

Weeks, R. W., Jankus, V. Z., Katsuragawa, M., Lambert, J. D. B. (1971), *Proc. Fast Reactor Fuel Element Technology, New Orleans*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 227–242.

Wright, A., Dutt, D. S., Harrison, L. (1990), *Int. Fast Reactor Safety Meeting, Snowbird*, Vol. II. Hinsdale, IL: American Nuclear Society, pp. 233–244.

一般阅读资料

AES Japan (1991), *Int. Conf. Fast Reactor and Its Fuel Cycles, Kyoto*. Atomic Energy Society of Japan.

ANS (1986), *Int. Conf. Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors, Tucson*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society.

ANS (1990), *Inst. Fast Reactor Safety Meeting, Snowbird*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society.

ANS (1991), *Conf. Proc. LMR: A Decade of LMR Progress and Promise*. Hinsdale, IL: American Nuclear Society.

ASTM (1990), *Proc. Fourteenth Int. Symp. Effects of Radiation on Materials, STP 1046*. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.

BNES (1985), *Proc. Nuclear Fuel Performance, Stratford-upon-Avon*. London: British Nuclear Energy Society.

BNES (1990), *Int. Conf. Fast Reactor Core and Fuel Structural Behavior, Inverness*. London: British Nuclear Energy Society.

Simnad, M. T. (1989), *Technical Reports Series No. 299*. Vienna: International Atomic Energy Agency.

12 核 废 料

Virginia M. Oversby

Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, U. S. A.

(曹新生 译 李茂良 校)

目 录

· p. 392 ·

符号与缩语表

γ	半径
γ_0	芯块总半径
t	时间
β	β合金
ε	ε合金

AVM	马库尔玻璃固化工厂(法)
BWR	沸水反应堆
CANDU	加拿大重水铀反应堆(坎杜型反应堆)
DIW	去离子水
DOE	美国能源部
DWPF	国防(核)废物处理设施
DWRG	国防(核)废物标准玻璃
EDS	能量色散谱法
EMPA	电子显微探针分析
EXAFS	扩展的 X 射线吸收精细结构
HWR	重水反应堆
LWR	轻水反应堆
MTIHM	初始重金属公吨数
MWd/kgU	兆瓦日/公斤铀(燃耗单位)
NMR	核磁共振
NNWSI	(美国)内华达核废物贮存调查(报告)
O/M	氧与金属之比
ORIGEN 2	计算机代码名称
PWR	压水反应堆
RBS	卢瑟福背散射(谱法)
REE	稀土元素
SEM	扫描电子显微镜
SIMS	二次离子质谱法
SRL	萨凡那河实验室(美)
SYNROC	合成岩石
TEM	透射电子显微镜法
TGA	热重分析
XPS	X 射线光电子谱法
XRD	X 射线衍射
XRF	X 射线荧光谱法

· p. 393 ·

12.1 引　言

在商业核能循环的各阶段,在生产国防核材料期间;作为研究和医学应用而制备、使用各种同位素时的副产物,以及在高能物理实验各材料的辐照过程中,都会产生不少核废物。在研究及医学项目中产生的许多废物皆以具有非常特殊的化学特性的小体积低比放废物的形式出现。由于篇幅所限,本章将不讨论这些废物。

最大的核废料源来自核裂变发电。核废物包括:燃耗到一定水平后,如继续在堆内使用,就变得不经济的燃料材料;以及将燃料棒和元件定位于堆内的燃料组件的各种构件;另一类废物来自处理反应堆冷却水除去放射性物质的过程;以及在反应堆运行期间,通过中子俘获反应,而成为具有放射性的反应堆容器材料。

西方世界的商用核电站,居压倒优势的是轻水堆(LWR)。这些反应堆采用铀—235同位素富集度为0.7%(天然丰度)到3%—4%的二氧化铀作燃料。用来将裂变中子慢化成热中子以满足反应堆的要求,有效运行的慢化剂则是普通的水。加拿大采用天然铀(未经同位素富集)制造的二氧化铀燃料,这就需要用氘来取代慢化剂中的普通氢。由此引出重水反应堆(HWR)这一名称。进一步直接在堆内使用已显得不经济的二氧化铀燃料,称为乏燃料。乏燃料可直接以适当的包装转入地质的储存所处置,或可对其进行再处理以回收有用的材料。

某些反应堆设计采用金属铀燃料,金属燃料通常不适宜于直接处置,而是再处理成可供长期储存的废物。增殖堆或国防材料生产堆使用的燃料,在将废物处理为适于最后处置之前,还需要用后处理工艺提取有用的产物。后处理又产生了低比放及中比放的二级废液。可用多种方法来处理这些废液,包括掺合进入合成沥青固废或混凝土固废。

本文重点在评述核燃料循环中产生的高比放或高放废物。因为表征废物比后处理废物更复杂,故作为废物形式的乏燃料倍受重视。由于篇幅所限,本文将不讨论各种类型的低放废物及中放废物。

12.2 乏燃料

早先设计的商业电站的核燃料循环包括乏燃料的后处理,以便回收有用的材料。核武器扩散事件和大型铀矿的发现,导致了70年代对后处理的态度的根本变化。虽然某些国家仍希望将二氧化铀乏燃料的后处理作为其燃料循环的一主要部分,但有几个国家已经将直接处置乏燃料作为他们的首选方案。

· p. 394 ·

12.2.1 辐照过的氧化物燃料的特征

在作出直接处置乏燃料的废物管理策略决定之前,对乏燃料的研究主要是了解燃料在堆内的性能。其目的在于了解燃料在堆内的最长使用寿命和燃料在反应堆运行期间的致密化,以及裂变产物的偏聚和包壳的完整性(见本卷第3章)。许多研究结果提供了评价

乏燃料在地质贮藏库的潜在性能的有用信息。Woodley(1983)评述了对废物处置很重要的乏燃料的各种性能。辐照期间,由于铀的裂变,中子俘获产生的超铀元素及在包壳中产生的活化产物,二氧化铀燃料的物理和化学性质均发生了变化;此外,超铀同位素的裂变,尤其是钚239的裂变,在燃料由中等燃耗进入高燃耗时亦变得甚为重要(Matzke 等,1989)。

燃料中裂变产物及超铀同位素的丰度是燃耗的函数,通常以兆瓦日/每公斤铀(MWd/kgU)或以燃耗的百分率表示。百分之一的燃耗约为10MWd/kgU。表12-1给出了燃耗为33MWd/kgU的压水堆乏燃料的放射性核素的含量清单,33MWd/kgU是现时美国反应堆运行实践的典型数据。沸水堆燃料放射性核素的含量,除了由于燃料组件构件的活化而引起的镍同位素的增加外,基本上与压水堆燃料相似。当燃料达到较高的燃耗时,超铀同位素的裂变变得更重要。因为钚239的裂变率与铀235的裂变率不相同,故裂变产物的相对丰度随燃耗而变,这一特性可用作燃料的燃耗监测(Forsyth,1987)。在比较燃料中偏聚的裂变产物相的数据时,需明确裂变产率的重要差别是贵金属的产率。铀235的快中子裂变产生的贵金属相对产率是:49 钼:12 锝:26 钌:7 铑:6 钯;而钚239的快中子裂变产率为:30 钼:8 锝:31 钌:9 铑:22 钯(Kleykamp,1985)。燃耗为15MWd/kgU时铀235的热中子裂变产生的相对产率为:44 钼:11 锝:26 钌:7 铑:12 钯(Guenther 等,1988)。

• p. 395 •

裂变产物和衰变产物在燃料中的位置,取决于这些产物的化学性质及反应堆的运行工况,反应堆的运行工况能控制裂变产物在燃料中的迁移能力。气态裂变产物(氪、氙)以小气泡存留于燃料基体中,并集结在燃料基体的晶粒边界上;部分气体从燃料芯块中逸出并积累于燃料芯块与包壳的间隙中(Baker,1977;Thomas 等,1989)。当燃料的线功率或产生裂变能的速率增加时,燃料的温度增加。在高的线功率额定值下,另一些裂变产物,如铯和碘开始挥发,并在燃料中重新分布。较高的温度同时也提高了各种元素的扩散系数,并导致那些在二氧化铀基体中溶解度较低的元素的更强的偏聚。温度的迅速变化,如反应堆停堆时所发生的那样,在燃料中产生应力,并导致破裂。图12-1揭示了一种典型的轻水堆燃料样品,在经历了中等燃耗和线功率运行后,发生破裂的相图。

为了追求最大的运行效率,燃料组件在堆内的位置要变化,所以,燃料元件给出的线功率在其寿期内并不是不变的。线功率也可因反应堆控制棒的移动或反应堆的启动和停止所引发的堆功率瞬态效应而发生变化。如果燃料元件在早期经受过高线功率,可能对裂变产物的迁移没有多少影响;如果燃料元件在后期经受过高线功率,则这些裂变产物(核素)的迁移将是广泛的。

轻水堆燃料,在正常运行工况下,有低水平的裂变气体释放到芯块-包壳间隙内,对于加压燃料元件棒,其典型数值小于1%(Woodley,1983)。虽然,欲避免加深的燃耗对气体迁移的影响是困难的;然而 Peehs 等(1986)已经证明,对于燃耗高达56MWd//kgU的燃料元件来说,裂变气体和铯的迁移率小于4%是常见的。加拿大重水铀反应堆(坎杜型)通常有较高的燃料温度及较大数量的裂变气体释放(Johnson 和 Shoe-smith,1988)。对于坎杜型反应堆燃料元件,铯和碘的迁移与裂变气体的释放密切有关(Johnson 等,1985)。

• p. 396 •

表 12-1 燃耗为 33MWd/kgU 的压水堆乏燃料中的,在废物处置中颇为重要的放射性核素的含量。单位:居里/初始重金属吨数

	卸料时间(年)			
	10	100	1000	10 000
裂变				
H-3	464	3	—	—
C-14	1.55	1.53	1.38	0.46
Ni-59	5.15	5.15	5.11	4.72
Ni-63	652	331	0.38	—
Se-79	0.41	0.41	0.40	0.37
Kr-85	4 850	14.4	—	—
Zr-93	1.93	1.93	1.93	1.92
Sr-90	57 200	6 710	—	—
Nb-94	1.28	1.28	1.24	1.91
Tc-99	13	13	13	12.6
Pd-107	0.11	0.11	0.11	0.11
Sn-126	0.78	0.78	0.77	0.72
I-129	0.03	0.03	0.03	0.03
Cs-135	0.34	0.34	0.34	0.34
Cs-137	82 100	10 300	—	—
Sm-151	331	166	0.16	—
Eu-154	4 690	3.32	—	—
Total	150 312	17 552	24.9	22.2
锕系元素				
Ra-226	—	—	0.003	0.134
Th-230	—	0.001	0.017	0.168
U-233	—	—	0.003	0.048
U-234	1.2	1.6	2.03	1.99
U-235	0.02	0.02	0.02	0.02
U-236	0.26	0.26	0.27	0.35
U-238	0.32	0.32	0.32	0.32
Np-237	0.32	0.42	1.0	1.18
Np-239	17.1	16.9	15.6	6.7
Pu-238	2 330	1 150	1.08	—
Pu-239	313	312	305	237
Pu-240	527	526	478	184
Pu-241	77 600	1 020	—	—
Pu-242	1.76	1.76	1.72	1.69
Am-241	1 690	3 750	893	—
Am-242	7	4.6	0.1	—
Am-242m	7	4.6	0.1	—
Am-243	17.1	16.9	15.6	6.7
Cm-242	5.7	3.8	0.1	—
Cm-243	16.6	1.86	—	—
Cm-244	1 320	42.1	—	—
Cm-245	0.39	0.39	0.36	0.17
Cm-246	0.11	0.11	0.10	0.03
Total	83 855	6854	1 714	440

乏燃料形成的强γ辐射场使人们不能以常规方法检查燃料元件，因为γ辐射将电子检测器的本底水平提高到了不可接受的水平。在过去的10年内，由于采用了特殊的制样技术，再配以屏蔽设施和先进的微量分析方法，在乏燃料的检查方面已取得了可观的进展。Kleykamp(1979，1985)早期着重研究了经高功率工况辐照过的轻水堆燃料棒及增殖堆燃料元件。这些燃料元件的运行温度明显高于标准的轻水堆运行温度，因此导致燃料基体中更大的裂变产物迁移率和晶粒生长，以及各裂变产物物相的可能的差相关系。然而，较粗的晶粒尺寸和更大程度的迁移，却使得这些燃料元件更易于用微量分析技术进行研究，其结果则为研究经历过中等温度的燃料元件提供了一种有用的借鉴。

J-8-19Turkey Point 燃料元件棒试样
B-17 组件激光-钻孔，浸沥 60 天

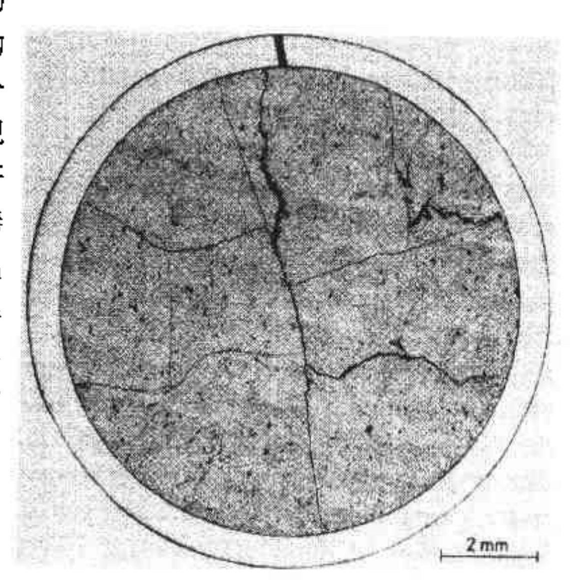


图 12-1　呈现典型的辐照后燃料破裂之 Turkey Point 燃料抛光样品的陶瓷相镶嵌图(Wilson，1990)

Kleykamp(1985)评述了辐照过的燃料中的裂变产物化学物种构成方面的资料，并提出了一种四分分类法：(1)裂变气体及其它挥发性裂变产物，如：卤素元素；(2)以金属颗粒出现的裂变产物——钼、锝、钌、铑、钯、镉、铟、锡、锑和碲；(3)形成氧化物沉淀的裂变产物——铷、铯、钡、锆、铌、钼和碲；(4)作为氧化物溶解在燃料基体里的裂变产物——锶、锆、铌和稀土元素。在这些燃料里已鉴别出的特殊物相有：在燃料中心空洞里的$Cs_2(U_{0.97}Pu_{0.03})_4O_{12}$，$Cs_2MoO_4$，Pd-Ag-Cd 和 Pd-Sn-Sb-Te(+I 和 Xe)结晶(经由汽化输送形成)；Mo Tc Ru Rh Pd 合金；$(Ba,Sr)TeO_3$，BaO，Pu_2O_2Te，$Ba_{1-x}Sr_xO$ 和 $(Ba_{1-x-y}Sr_xCs_y)(U,Pu,Zr,Mo,RE)O_3$。这些物相范畴与特别鉴别出的偏聚产物之间的关系，对于中等燃耗和温度相对较低的轻水堆燃料来说，将取决于燃料基地中裂变产物因温度而变的溶解度，同时亦取决于裂变产物在燃料中因温度、晶粒生长和瞬态工况而变的迁移率。

在将高燃耗的轻水堆及增殖堆燃料与中等燃耗的轻水堆燃料进行比较时，铀和钚的裂变产额的差异亦是重要的。贵金属相图相当复杂，预示燃料状况不同会有不同的合金物相，包括两种或三种可能的共存合金物相(Kleykamp，1985)。对高燃耗(4.3原子%)、高功率(平均 43kW/m)轻水堆燃料的检查表明，有两种合金相颗粒存在，其中一种含 52%的钼及 32%的钌，另一种含 27%的钼及 46%的钌(Kleykamp，1979)。锝、铑和钯在两种合金相中的浓度基本不变。在此燃料中发现的其他裂变产物相是沉积在燃料的孔隙及裂缝中的亚显微的铯未知相，而 Cs-Zr-O 相则存在于芯块-包壳接触区域。

• p. 397 •

Thomas 等(1989)和 Thomas 及 Guenther(1989)已经用具有能量色散 X 射线谱仪(EDS)的透射电子显微镜法检查了辐照过的轻水堆燃料。Thomas 等(1989)的研究使用了 Turkey Point 压水堆燃料(27MWd/kgU 燃耗，制造时为 92%理论密度，运行期间气体释

放率<0.3%，晶粒尺寸10—25μm)。用经典的陶瓷相法检查这种燃料的平行样品，未发现晶粒生长、裂变气体气泡、裂变产物颗粒或晶粒破碎的迹象。透射电子显微镜检查表明：晶界上集结了10—20nm的颗粒及更小的气泡，晶粒内则分布有5到10nm的颗粒和共沉淀气泡，而在接近晶界的区域(0.3到0.4μm宽)则没有颗粒和气泡。无气泡地带的气体可能累积在晶界线上的气泡里，也可能就成为芯块-包壳气隙中气体的气源。以能量散射X射线分析这些颗粒得知其组成为：40钼：30钌：10锝：15钯：5铑，与该燃耗下预计的这些元素的裂变产率相似；未发现其他的裂变产物或锕系元素物相。据测定，此5种金属形成的相为ε-钌，通常在经历过较高温度的燃料中的较大尺寸的颗粒中可以发现。大部分晶粒都有一二个由位错缠结包围的微裂纹。这些裂纹有1到2μm长，在其中经常分布有气泡和ε-钌相。

Thomas和Guenther(1989)检查了燃耗适中、裂变气体释放低的两种其他压水堆燃料和一种沸水堆燃料。他们在晶粒内部和晶界上都发现了裂变气体气泡和ε钌合金颗粒。晶粒内部的颗粒气泡对的大小，从燃料边缘的1—8nm，增加到处于燃料芯块中心部位的，高度应变的二氧化铀基体中的50—100nm。金属合金的组成则与在Turkey Point燃料中测得的相同。气体/颗粒对中气相的密度经计算为2—3g/cm^3，接近该气固体的密度。然而，尚未获得该气相的衍射图。在燃料中心部位的晶界上发现的颗粒是大小达1μm的ε钌，但在燃料基体中未发现相应的应变，在这一区域的晶界上亦未发现气泡。Thomas和Guenther(1989)指出，虽然Kleykamp(1985，1988)的资料预言在中等燃耗的轻水堆燃料里应能找到两种共存的合金(ε+β)，但他们仅发现了ε钌相。他们同时还指出，在增殖堆和高温堆燃料中存在的另一些物相，在透射电子显微镜的检出限下，亦不能在经历过低温及低燃耗工况运行过的轻水堆燃料中鉴别出。

由于扩散依赖于温度，在乏燃料中发生的相偏聚的能力主要取决于燃料的运行温度。Matzke(1990)业已评述了在已辐照过的二氧化铀燃料及其他燃料里的基体元素和杂质元素的扩散数据。在1000℃和1000℃以下，扩散由一种与温度无关(绝热)而由材料的辐照损伤引起的过程所控制(Matzke和Blank，1989)。极限扩散系数约为10^{-16}cm^2/s，一年内均方根扩散距离约为0.3μm。对于气态核素，如氙，气泡的形成使扩散过程复杂化，并导致在燃料中气体浓度较高的状况下出现较低的体积扩散速率(即，当燃耗增加时，平均扩散系数减小)。温度为1200℃时，氙一年的平均扩散距离，在低浓度时为5μm，而在高浓度时约为0.5μm。这些数据与Thomas等(1989)的观察结果相一致。

• p.398 •

在燃料中裂变产物可以许多方式迁移，而在二氧化铀基体中扩散是唯一的一种方式。为了研究在其他迁移方式不存在时基体扩散的效应，Prussin等(1988)对接受过微量照射的贫化二氧化铀燃料，在1450℃和1825℃之间进行了退火试验。该燃料的温度，在辐照期间维持在25℃左右，相对燃耗则低于10^{-5}。于固定温度下退火几小时，退火前后分别测定了裂变产物的浓度。裂变产物由燃料转入退火炉的气氛中，作为温度的函数的损失，最初被假设仅是由于体积扩散并用该数据来计算扩散激活能和扩散系数。即使在这些研究中的低燃耗下，仍有氙气在燃料中被捕集的证据，这就导致了一种比铯的扩散激活能要大得多的表观激活能。温度约1600℃时，碲和碘的表观扩散系数异常地高，呈现了非Arrhenius行为。

Prussin 等(1988)讨论了当燃耗增加时,影响裂变产物迁移过程方面的某些差异。特别是他们指出在痕量辐照过的燃料中裂变产物的迁移率,可能是由裂变产物的原子对燃料表面的吸引力控制的,而在常规燃耗工况下,所形成的热力学稳定相可能控制裂变产物的释放。对于痕量辐照工况,他们发现了一种四重行为分类:(1)带负电高的元素,迁移率亦高(碲和碘);(2)在燃料基体中溶解度低的阳离子,其迁移率亦稍低(铯,钡);(3)在燃料基体中不溶的中性元素(氙、锝、钌)的迁移率与第二组差不多,且与挥发性无关;(4)在燃料中形成固溶体的离子态元素不发生释放或迁移。

Lewis 等(1990)评论了 CANDU 堆实验中裂变气体释放的堆内测量结果。他们得出结论:测得的氙和氪的释放数据,与由气体通过二氧化铀基体的扩散速率所决定的释放机制相符。碘同位素的子体氙同位素的数据表明,虽然碘是以与惰性气体相同的速率从燃料中释放出来的,然而,由于碘吸附到了燃料和包壳的表面上,所以看不到碘。在反应堆启动及停堆时,可以观察到裂变气体的脉冲释放。脉冲释放由燃料内的热应力引起,并因此形成裂缝。裂缝又为累积在晶界上的气泡提供了排气通道(Hastings 等,1985a;Lewis 等,1990)。对于低温下运行的燃料,其释放到芯块-包壳间隙内的气体量不大,因而瞬态期间的气体释放就可左右间隙内的气体含量。在这种情况下,气体释放与燃料的平均功率历史的详细关系是没有什么意义的。

• p. 399 •

Walker 等(1988)研究了裂变气体气泡在沸水堆燃料元件燃料晶体表面上的形成,该燃料元件经受过高功率瞬态工况的辐照。首先,它经受过沸水堆常规工况下的基本辐照,其燃耗达到 3.2 到 3.3 原子%,然后以 36 到 42kW/m 的线功率再辐照几天。瞬态工况并未导致裂变产物从燃料基体中进一步释放到晶界上,而是促成了处于晶界上的那些物质,通过气泡生长重新定位。用 X 射线荧光法测定保留在燃料元件中的总氙量,并用电子探针分析法测定燃料基体中的氙量,结果表明,在芯块区域为 $r/r_0=0.2$ 到 0.6 的范围内,在燃料元件中保留的裂变气体的 80%左右是与晶界有关的。当对燃料进行瞬态试验时,仅在功率减少时,即当热应力引起燃料破裂并形成气体迅速释放的通道时,气体的释放才明显发生。Walker 等(1988)表明气泡的沉积为晶体表面上的 5 种金属的合金的微小固体颗粒所促进。这些 5 种金属的合金颗粒成了气泡的形成点,并能固牢这些气泡,直到温度高到足以克服气泡与金属颗粒之间的内聚力才松脱。Hastings(1974)在早期定性透射电子显微分析中也发现了这一现象。在瞬态试验期间,当燃料温度增加时,气泡和金属颗粒的尺寸也都通过 Ostwald 成熟而增加。

另一项有关沸水堆燃料对瞬态温度漂移的响应的研究,检验了钡的迁移(Walker 等,1990)。所用的燃料元件棒经受过常规功率 30—18kW/m,燃耗 3—4 原子%的基准辐照。在基准辐照期间,记录到了两起裂变气体释放过程:其一发生在 1 原子%燃耗时,另一起发生在 $2\frac{1}{2}$原子%燃耗时。对未经后来的瞬态试验的对比样品的检查表明,在基准燃耗期间、在 $r/r_0=0$(芯块中心)到 0.6 的区域内,发生了钡的迁移。这导致芯块中心钡的缺乏及相对半径 0.6 附近钡的少许过量。未观察到离析的钡物相,亦无证据表明已受过基准辐照的燃料中有钡的轴向迁移。在丹麦里索国立实验所进行的功率约为 40kW/m 的 24 小时瞬态试验后,观察到了钡的广泛迁移,并且验明有偏聚的氧化钡相和硅酸钡相。在更高的温度瞬变工况下,钡沿温升梯度向高温处迁移,在燃料芯块中心呈现最高浓度。在芯块中

心温度下，氧化钡呈挥发态，约有6%的钡逃逸到芯块表面。同一根燃料元件棒中的相邻的芯块，但是在不同的场所按同样的标称指标制造的芯块，却呈现了钡的重新分布，而且没有钡释放到芯块表面上。这种姐妹芯块在行为上的差异，说明在乏燃料的研究中，必须小心避免实验的失误。Walker 等(1990)认为，两种芯块在行为上的差别，是由于两种芯块的热导或芯块间的气隙在传热上的微小差别的组合效应，引起的姐妹芯块自身达到的温度有轻微的不同所造成。两种类型芯块，在芯块-包壳相互作用方面的差异，可能也是个影响因素。

• p. 400 •

近年来，拟用作研究与贮存处置有关的乏燃料行为的燃料已被赋予了详尽的特性表征(Forsyth，1987；Guenther 等，1989)。这些研究很重要，由于他们的观测报告将有助于以后对同样的燃料样品进行的试验结果的解释。Guenther 等(1989)研究时所用之燃料取自两座压水堆和一座沸水堆，其中压水堆燃料的燃耗为 32—46MWd/kgU，而沸水堆燃料燃耗为 31—34MWd/kgU。对具有中等燃耗及中、低水平裂变气体释放(<0.2%—1.1%)的燃料进行的轴向 γ 扫描显示：芯块间间隙明确、定位格架清晰。对于裂变气体释放量大(11.2%)的样品，在 γ 扫描里铯的重新分布清晰可见，且芯块周边模糊。检查包壳内表面发现有铯 137 和碘 129 的累积。裂变气体释放高，晶粒亦随之长大，晶粒尺寸从初始的 $7\mu m$ 增加到 $16\mu m$ 的最大值。比较取自同一座沸水堆中的两根棒形元件，表明裂变气体释放率与晶粒长大之间呈现直线关系(0.6%气体释放率对应于 10%的晶粒长大，而 8%的气体释放率则对应于 80%的晶粒长大)。由此可以预期，气体释放和晶粒长大都可视为是由提升的燃料温度所促进的原子迁移的指示。晶粒长大期间，在燃料基体中溶解度低的那些裂变产物被驱赶到了晶体边界上，可以预期晶体边界上的裂变产物比溶解在燃料基休中的裂变产物更易受到水溶解作用的浸蚀。

Forsyth(1987)考查了峰值燃耗为 43—44MWd/kgU，裂变气体释放率为 1.06%的压水堆燃料棒。轴向 γ 扫描呈现出清晰的芯块间隙和定位格架，且未发现有铯的迁移。陶瓷相图呈现出 50—$100\mu m$ 的芯块-包壳间隙；然而，同时亦存在着燃料与包壳的广泛结合，并且有理由假定其中包纳了一个含铯量高的物相。Forsyth(1987)测定了芯块中随半径位置而变的燃料孔隙度，发现从芯块边缘到芯块中心，燃料的孔隙度减少，而晶粒尺寸则增加(见表 12-2)。

表 12-2 在燃耗为 43MWd/kgU 的压水堆乏燃料元件中，随燃料元件半径位置而变的孔隙度及晶粒尺寸(数据摘自 Forsyth，1987)

径向距(mm)	总孔隙度(%)	平均晶粒尺寸(μm)
4.0	3.4	4.3±0.1
3.0	1.6	4.5+0.1
2.0	0.75	not given
1.0	1.4	5.5±0.1
0	1.5	5.7±0.2

超铀锕系元素的产生及其后的钚 239 的裂变，在燃料芯块的边缘要比芯块内部发生得更多。这是由于芯块边缘对中子的共振吸收，使得芯块中心的中子注量有所降低。Matzke 等(1989)用扫描电子显微镜检查了高燃耗燃料的微观结构。他们在燃料的边缘发现了孔隙度高的外层带，在燃耗为 45MWd/kgU 时达半径的 3%，而燃耗为 53MWd/kgU 时则达到半径的 9%(分别为芯块体积的 6%和 17%)。以电子探针分析高燃耗芯块边缘中氙、铯和钚的分布表明，芯块

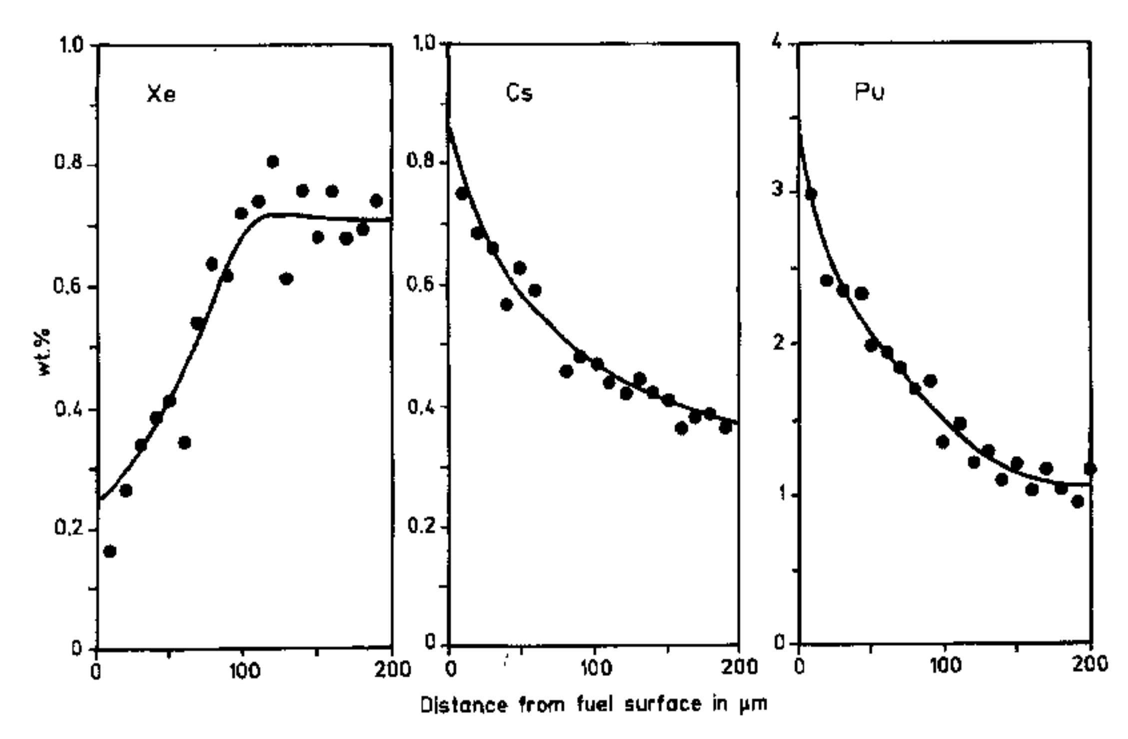


图 12-2 高燃耗燃料-芯块表面的多孔隙环形区域中氙、铯和钚的浓度(Matzke 等,1989)

边缘的钚含量较芯块内部的钚含量高 2 倍,裂变铯则高出 1 倍,然而,在外层多孔带内氙却被贫化了(图 12-2)。Forsyth(1987)在他的燃料样品的外层区域也发现了大量的精细孔隙;与此同时,放射自显影则给出了在芯块边缘有较高的钚浓度的定性证据。他指出,当钚的裂变在较高燃耗时变得更为显著时,贵金属的丰度亦增加。这增加了 UO_{2-x}基体的氧化态,并且可能对燃料的溶解行为有所影响。

• p. 401 •

Manzel 等(1984)研究了温度对铯在压水堆燃料元件中迁移的影响。他们采用氙气作燃料细棒的充填气,而不采用惯用的氦气作充填气。由于氙气的热导较氦气低,故氙气充填的细棒元件运行时的温度亦较高;但其他所有运行参数均与氦气充填的细棒元件相同。氙气充填的燃料细棒的中心线温度约达 1470℃;并且,当燃料中晶粒开始长大时就伴随有一定量的铯迁移;同时,有证据说明这种燃料中心区域亦有一定量的钌的迁移。

Kleykamp 等(1985)评述了在乏燃料中发现的有关 5 种金属的合金沉积物及钡铀锆钼氧化物物相的资料,并将这些资料与相关体系的相图研究结果进行了比较。由于燃耗的关系,燃料的氧化势增加时,钼的物种构成亦发生变化;金属相中的钼与以氧化物存在的钼的比,可以用作燃料中局部氧化势的度量。在乏燃料中发现的钡铀锆钼氧化物的组成落在 $BaUO_3$-$BaZrO_3$-$BaMoO_3$ 准三元相图的单相区。他们表示,在辐照过的燃料中观察到的(Ba,Sr)O 沉淀的形成机理尚不清楚。Paschoal 等(1987)在 1700℃以相平衡广泛研究,扩展了钡铀锆钼氧化物体系的相平衡研究工作。

Cordfunke 和 Konings(1988)报道了乏燃料中裂变产物的物种构成的热化学计算结果。他们讨论了碘的物种构成问题,指出在轻水堆燃料中^{129}I 的迁移稍微比^{137}Cs 要快些。这一事实提示碘不是以 CsI 的形式存在的。可是,他们断定说,由于铯的丰度是碘的 10

倍,因而这种迁移速率差,可能是合乎情理的。他们同时指出,根据 Besmann 和 Lindemer 的资料(1978),锆、钼和钌的碘化物,不如铯的碘化物稳定。根据计算,碲应以 Cs_2Te 存在,并且在氧势高于-524kJ/mol 时残余的铯以 Cs_2MoO_4 存在,压水堆燃料元件当能满足这一条件。氧势较低时,预期会形成铀酸铯相:$Cs_2UO_{3.5}$。在燃料中发现的另一种铀酸铯相:$Cs_2U_4O_{12}$,预计在正常的燃料工况条件下是不稳定的;然而,有人提出,由于在燃料中存在较高的局部氧势,该铀酸铯相或许是稳定的。Cordfunke 和 Konings(1988)阐述说,在较高的燃料中心温度下,如增殖堆达到的那样的高温,在(Ba,Sr)(U,Pu,Zr)O_3"灰体相"上方的 BaO 的蒸汽压是相当高的,这导致了 BaO 蒸汽相的转移并沉积在燃料元件中较冷的区域。

· p. 402 ·

Ball 等(1989)计算了可能存在于燃料-包壳间隙中的化学成分。他们断定说,在燃料-包壳间隙中,CsI、Cs_2Te 和 Cs_2MoO_4 是铯、碘和碲的化合物形式。另一方面,Chen 等(1988)争辩说,如果在物相中真有碘和铯的物种构成,当这些物相一经暴露于氧气及或湿气中它们即被分解了。他们评述了有关乏燃料铯和碘的化合物合成的资料,并推断说 Cs_2ZrI_6 和 Cs_2ZrO_3 是铯在乏燃料中的重要物相。由于 Cs_2MoO_4 是至今在乏燃料中业已被证实的唯一的铯物相。并且,由于 Chen 等(1988)提出的铯-锆物相,因其在湿气气氛下的不稳定,在样品制备时就需要极为仔细。故,燃料中铯和碘的物种构成问题仍未解决。

几种研究工作业已考查了以硝酸溶解乏燃料形成的不溶残渣。通常,进行这些研究工作的目的是开发燃料后处理工艺,然而,对于估算贵金属裂变产物在燃料中的分布同样也是有用的。Adachi 等(1990)考查了在 3M 硝酸中,在 100℃下,溶解低、中高燃耗的燃料 2 小时所形成的不溶残渣。他们发现贵金属颗粒累计多达残余物的 70%以上,残余物多数为包壳碎片或制样期间引进的杂质。残余物的量随燃耗而增加,40MWd/kgU 时达 0.4%。在溶解后 2.5 小时测得不溶物颗粒尺寸小于 70nm;溶解后 3.5 小时,经凝聚作用,增加到约 120nm;收集并干燥过的残余物的颗粒尺寸为 5—50nm。因而,除了小于 70nm 之外,关于燃料颗粒的尺寸,我们知之甚少。这与 Thomas 等(1989)的透射电子显微镜数据相一致。Adachi 等(1990)用橡树岭国立实验所同位素生成和减少计算程序-2,计算了其样品中预期的贵金属产额为:42 钼:25 钌:16 钯:10 锝:7 铑。而测得的残余物中的金属比则为:20 钼:50—60 钌:10 钯:0.5-5 锝:10 铑。他们假定这种残余物反映了 5 种金属的合金颗粒的组成,并讨论了钼和锝在燃料中可能的其他存留位置,以便解释残余物组成与裂变产额相比较时出现的差异。由于 Thomas 等(1989)业已在现场测定了中等燃耗的燃料元件的金属合金组成,结果与预期的裂变产额相一致,这样似乎更有理由假定:在溶解处理期间,钼和锝的选择浸出已经影响到残余物的组成。

· p. 403 ·

Kleykamp(1990)用 7M 硝酸,在 115℃下,溶解燃耗为 5.9 原子%,平均线功率为 21kW/m 的轻水堆燃料元件 5 小时,发现约 2/3 的残余物为贵金属。这些金属的组成,以百分含量表示为:23 钼:53 钌:6 锝:10 钯:7 铑。在如此高的燃耗下,由钚裂变产生的贵金属的份额大,我们可以预期要比从燃耗较低的燃料获得更高含量的钌和钯。即使考虑到了这种影响,钼和锝,或许还有钯的丰度,相对于它们的基于燃耗和裂变产额的预期丰度,在残余物中似乎还是有所减少。Kleykamp(1990)同时亦发现在燃料芯块和包壳之间

有一反应带的证据，该反应带由掺有铯的 $Zr_{0.99}Sn_{0.01}O_2$ 氧化物物相组成，反应带层厚达 15μm。

Forsyth(1990)也从事了乏燃料的溶解试验，但是带有探求关于 5 种金属包含物含量数据的特殊目的，以资阐明乏燃料与水溶液的反应机理。他以冷的 6N 硝酸溶解了四整块试样，发现中等高燃耗的压水堆和沸水堆燃料的不溶残渣皆约为 0.5%，残渣中 80—86% 是贵金属。残渣中金属的比例平均为：19 钼：53 钌：10 锝：10 钯：7 铑。锝与预期的裂变产出相比的贫化，本研究比 Kleykamp(1990)和 Adachi 等(1990)的研究要小些。

所有三起有关燃料溶解残渣的研究所得出的结果都表明，钼的含量仅为 Thomas(1989)所测得的含量的一半左右，而钌的含量则要高得多。表 12-3 表明，采用下列假设计算 5 种金属的颗粒的预期组成为：全部钯、锝、钌和铑在金属相内；有单一金属相；碘和碲以 CsI 和 Cs_2Te 存在在燃料中，多余的铯以 Cs_2MoO_4 存在；未用来组成 Cs_2MoO_4 的钼都留在金属相里。裂变产额数据取自 Kleykamp(1985)和 Guenther 等(1988)的研究结果。如果铯是以锆酸盐而不是以钼酸盐存在的话，则金属相里钼的比例应该更高。氧化钼在燃料基体中的溶解度很小(Kleykamp 等，1985)。所以"丢失"的钼可能留在电子显微镜尚未发现的离析氧化物相[例如：Ba(U,Zr,Mo)O_3]里，或者是溶解期间被选择地浸出了。为了确定在不同的燃料残渣中存在的金属组成方面的差异，是由于乏燃料溶解时的浸出效应造成的呢？还是由于所考查的乏燃料本身的合金组成差异所造成的？须进一步以透射电子显微镜考查金属颗粒组成，并寻觅其他可能含钼的沉积相。由于金属合金偏聚在晶界上，将比因均匀分布于氧化物燃料基体中从而得到保护的物质，更易受到地下水的浸沥影响，所以进一步的考查甚为重要。在 5 种金属的颗粒里包含的各种元素中，仅有锝的地质贮存性能安全评价最重要；但是偏偏这种锝却在氧化条件下极易溶解。所以，人们需要了解锝在燃料中的位置及其长期处置条件下的行为。

表 12-3 ^{235}U、^{239}Pu 经快中子裂变，及轻水堆燃料燃耗达 15MWd/kgU 的热中子裂变乏燃料中金属相组成的计算值(计算详见原文)

元素	Fast U-235	Fast Pu-239	LWR
Mo	43	26	40
Tc	14	9	12
Ru	29	33	28
Rh	8	9	7
Pd	6	23	13

· p. 404 ·

12.2.2 乏燃料的溶解

二氧化铀乏燃料元件的溶解研究开始于 70 年代后期，以支持开发地质贮存处置高放核废物的国家计划。由加拿大原子能有限公司、瑞典核燃料及废物处理公司及美国能源部进行的三项计划，已经提供了大量关于这一课题的资料。幸运的是，加拿大的许多研究及瑞典和美国的全部研究，所采用的地下水的组成竟是非常相似的。采用化学性质相似的地下水比采用化学性质极不相同的水来做试验，就使得比对三方面的研究结果变得更容易、也更确切。近期已公开发表了总结每个国家的研究结果的评论文章。Johnson 和 Shoesmith(1988)撰写的乏燃料特性的综评文章，概括了加拿大计划的溶解研究。Forsyth(1991)重点评价了瑞典计划的近期资料，而 Forsyth 等(1986)总结了他们早期的研究工作。Wilson 和 Bruton(1986)评论了在美国 Yucca Mountain 贮藏计划，早先称为美国内华达核废物贮

存调查计划的支持下进行的研究工作。Oversby 和 Shaw(1987)发表了详细的有关早期美国内华达核废物贮存调查工作,并讨论了与乏燃料溶解有关的已公开发表的所有的其他资料。其中,特别侧重于设法解释各研究之间的任何明显的差异。下一节中讨论的大部分内容取材于上述综论报告,在这些报告中列出了大量的参考文献,以便读者了解详细的实验结果。再下一节将叙述那些以未经辐照过的二氧化铀进行的研究,以使我们能透彻了解乏燃料的溶解机理。

12.2.2.1 用乏燃料进行的试验

当压水堆、沸水堆或CANDU 堆的乏燃料与地下水接触时,其溶解模式相同。只要燃料与地下水或去离子水一接触,可与燃料释放的裂变气体分额相比较的部分^{137}Cs就会释放入水相介质。当以碘化钾溶液浸沥坎杜堆乏燃料样品(含包壳材料)时,数量相当于^{137}Cs的^{129}I也将进入溶液(Stroes-Gascoyne 等,1987)。根据碘化钾载体试验结果,加拿大人将^{129}I和^{137}Cs归为乏燃料包含物中的速释放成分。未用碘化钾载体的试验,显示了低得多的^{129}I的释放,据解释是由于碘在释放进入溶解后,又被吸回到了包壳表面上(Johnson 等,1985)。

Johnson 等(1985)报告说,^{129}I和^{137}Cs的释放比率,相对于它们各自在 CANDU 堆 Pickering 燃料样品中的丰度约为 3。然而,这并不能完全支持由 Chen 等(1988)提出的Cs_2ZrI_6相的存在,因为^{137}Cs的裂变产额大约是^{129}I的十倍。发现铯载体对铯的释放没有影响。碘和铯可能以Cs_2ZrI_6或 CsI 存在,Cs_2ZrI_6与水接触即分解;铯也可能以$CsMoO_4$的形成存在。铯对包壳表面的吸附力可能远小于碘对包壳表面的吸附力,这样稳定的碘化物载体就可通过离子交换取代已被吸附的^{129}I使之释放。然而,由于吸附到包壳表面的铯量甚微,故在使用铯载体时就不会对铯的释放产生什么明显的影响。这一假设,可以通过乏燃料包壳内表面的吸收试验来验证。采用乏燃料包壳而不用未辐照的锆合金是必要的,由于乏燃料包壳的内表面是一层掺合有其他化学物质的氧化层(Kleykamp,1979),这种氧化层对乏燃料包壳内表面的吸附性能会有显著的影响。

· p. 405 ·

Wilson(1990)发现,25℃时,压水堆燃料和包壳在地下水稀溶液里的^{129}I释放比^{137}Cs释放低 2 个数量级;而 85℃时,$^{129}I/^{137}Cs$释放比为 0.3。Wilson 解释这些数据时提出,裂变产物碘与铯无关,而是已与包壳内表面发生反应,这种状态的碘,在低温下仅能缓慢地迁移。有意思的是,Wilson(1990)采用 HB Robinson 燃料所获得的裂变气体释放率仅为 0.2%,而铯的速释放率却达 0.75%—1.0%。因此,85℃时,该燃料的^{129}I释放,比实测的裂变气体释放率要稍许高些。铯的速释放部分,通常解释为是"间隙包容物"成分,比该燃料的裂变气体释放率高约 4—5 倍,是不可理解的。由于这种燃料呈现了很低的气体释放率,所以,累积在芯块-包壳间隙处的气体的体积扩散可能是主要的原因,而不是反应堆停堆时热应力诱发的破裂所造成的释放。在这种情况下,所测得的碘和铯的相对于氙来说较高的扩散系数(Prussin 等,1988)可用来解释在间隙中碘和铯的浓度相对于裂变气体要高些的现象。

在高线功率下运行的坎杜堆燃料具有几个百分点的裂变气体释放率和相对较快的铯和碘的释放分额。而在低线功率下运行的燃料,其气体释放率亦相对较低,且铯和碘的初

始释放率仅是裂变气体释放率的 1/10 左右。对于以低线功率运行过的燃料，铯和碘的进一步释放发生在其后的几个月里，最终达到相当于气体释放值的水平(Stroes-Gascoyne 等，1987)。作者解释这种随功率而发生的行为上的差异时，认为是由于燃料不同的碎裂行为所造成，而这种碎裂行为又与燃料晶界状况有关。坎杜堆燃料比轻水堆燃料燃耗低，且呈现穿晶断裂，甚至在额定功率比一般轻水堆燃料高得多时亦然。仅有高线功率的坎杜堆燃料呈现轻水堆乏燃料型的晶间断裂。Stroes-Gascoyne 等(1987)主张在低线功率燃料里偏聚的铯和碘是聚集在晶界上，而不是聚集在芯块-包壳间隙中，尽管释放的裂变气体已是逸入了芯块-包壳间隙中。在溶解低线功率燃料的早期，进入晶界的水是有限的，因而造成铯和碘的释放速率比裂变气体的释放速率要低些。在高线功率下运行的燃料，其晶界开裂更多，裂变产物在开裂晶界上的积累也更多。晶间断裂的特性，意味着水更易进入晶界。因此，偏聚在晶界上的裂变产物的释放也更迅速。如果水进入晶界是溶解过程的控制因素的话，那么，根据燃料的断裂特性，我们可以预期经过中等燃耗(30MWd/kgU)和低线功率(<25kW/m)的轻水堆燃料，与经过平均燃耗(8MWd/kgU)和高线功率运行的 CANDU 堆燃料元件，将会呈现相似的行为。

• p. 406 •

理论上，人们希望能够测定二氧化铀基体的溶解速率，然后再将其他锕系元素和裂变产物的溶解速率与二氧化铀基体的溶解速率进行比较。正四价氧化态的铀，在 pH 近中性的溶液里溶解度极低。正六价的铀溶解度较高，在含碳酸盐的溶液里，由于形成了碳酸铀酰阴离子，铀的溶解得到显著的提高。不幸的是，铀在稀的地下水中的溶解度，即使有大量的碳酸氢根离子存在，也仅仅只有 1—10ppm。用乏燃料进行溶解试验，几天后在稀碳酸氢盐水溶液里铀达到约 1 ppm 的恒定浓度，并长期维持不变(Forsyth，1991；Wilson 和 Bruton，1989)。当乏燃料的溶解持续进行时，鉴于其他更易溶解的元素亦不断释放进入溶液，而铀浓度却保持不变，据解释是由于当乏燃料继续溶解时溶液中沉积出了含铀的第二相。瑞典人对包壳内燃料碎片进行的溶解试验得到的铀浓度数据示于图 12-3 中。当用一块未辐照过的燃料芯块进行溶解试验时，在长达三年的溶解时间内，所获铀浓度始终比乏燃料溶解试验所获铀浓度为高。然而，完全出乎意料的是，乏燃料试样上方的铀浓度却提高到了接近未辐照燃料铀浓度的水平(Forsyth，1991)。在瑞典人用地下水进行的研究中，至今未发现第二相，但正在进行协同攻关以探终究。

• p. 407 •

Wilson(1990)在以含硅约 30ppm 的 J-13 井水，于 85℃进行的乏燃料溶解试验中，已收集到铀的第二相。一种针状晶体据鉴定为硅钙铀矿($CaO \cdot 2UO_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 6H_2O$)；另一种非晶质片状粉末初步认定为高硅钙铀矿($CaO \cdot 2UO_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$)。此外，X 射线衍射同时还发现有硅铀矿($2UO_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$)存在的某些证据。虽然，在 25℃的溶解试验中未回收到第二相，但是溶液中铀浓度的恒定却提示了它们的存在，只不过它们也许是粘附到了燃料试样上，或是沉积在试样的微孔里而未被发现。Wilson 和 Bruton(1989)用地球化学反应途径计算机计划，EQ3/6，模拟了燃料的溶解试验。计算结果提示，硅铀矿可能是两种温度试验中限制铀浓度的物相。在瑞典的乏燃料试验中，使用的水的硅浓度远低于 J-13 井水中的硅浓度(6ppm 对 30ppm)，但由于试验是在玻璃烧瓶中进行的，这样，在试验过程中，一些硅将进入溶液。因而，在两种试验里，我们预期的铀的溶解度和第二相形成

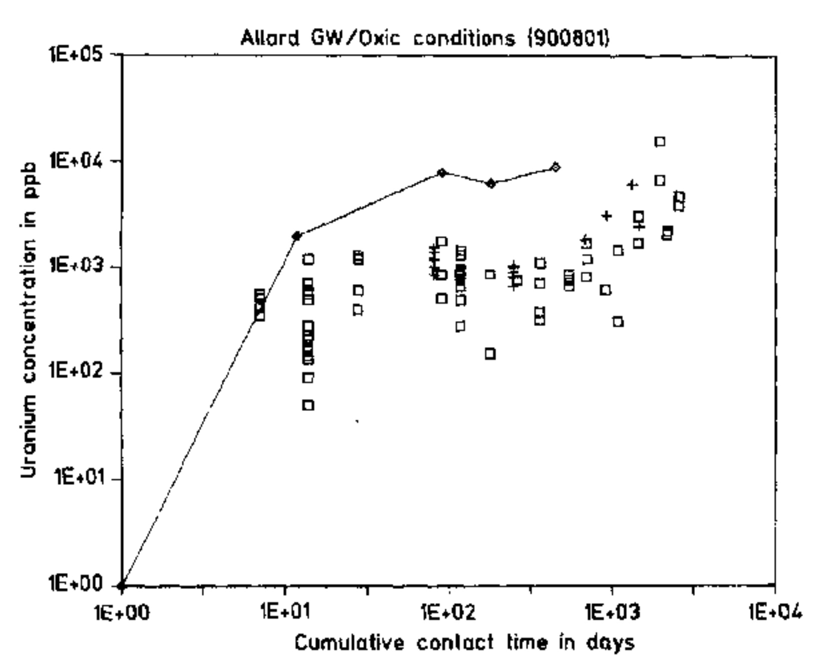


图 12-3　地下水浸沥燃料/包壳碎片产生的离心液的铀浓度

□沸水堆燃料；＋压水堆燃料；◇未辐照的裸体芯块(Forsyth,1991)

的结果是相差无几的。在加拿大以去离子水作浸沥介质进行的乏燃料试验中已经发现了柱铀矿或与之相关的水合氧化铀(Stroes-Gascoyne 等,1986)。

几种元素从乏燃料向溶液的释放率,均介于由铀数据推测的释放速率和由铯的速溶释放份额推定的铯释放率的中间水平。这些元素都有较高的溶解度;就钼和锝而言,大家知道它们是被包容在偏聚于燃料晶界物相中了。然而,预计锶要溶在二氧化铀基体里,因而,锶的释放可用来表征二氧化铀基体的溶解速率(Grambow 等,1990)。瑞典进行的压水堆和沸水堆燃料铯和锶的释放数据标示在图 12-4 中,以每天的释放率份额对燃料与地下水水溶液的累积接触时间作图。在 20 天左右的短时间接触下,锶的数据显示了较大的变化,其平均释放率约为每天 10^{-5}。随着接触时间的加长,则释放率和数据点的分散程度都减少。静态试验结果和不断改变浸沥溶液的那些试验的结果的不可区分,表明溶液中锶的饱和度对释放率没有任何影响(Forsyth 等,1986)。

花 20 天的时间,以 10^{-5}/天的速率溶解 16g 二氧化铀燃料样品中的燃料基体,就应从燃料中溶出 2.8mg 铀。但在 200ml 铀浓度为 1ppm 的溶液中仅含 0.2mg 铀。因而,如果以锶的释放为基准表示基体的溶解程度,那么溶下的铀就有 2.6mg 未被统计。没有手段去定位"丢失"的铀为一种从溶液中沉淀出的第二相,并且取自压水堆燃料元件棒邻近部分的两对燃料/包壳片段,显示了在锶的累积释放方面的虽小却很有意义的差异,已导致 Forsyth(1991)得出这样的结论:业已发生了锶向易受水影响的燃料区的部分迁移。这些样品对的锶、铯、钼和锝的累积释放数据示于表 12-4 中。所有的样品均以稀碳酸氢盐合成地下水在热室环境温度下浸沥,浸沥累积时间周期如表所示。奇数号码样品取自燃料棒的一节片段,而偶数号码样品取自同一燃料棒的相邻的一节片段。这些样品的详情见 Forsyth 和 Werme 的报告(1987)。

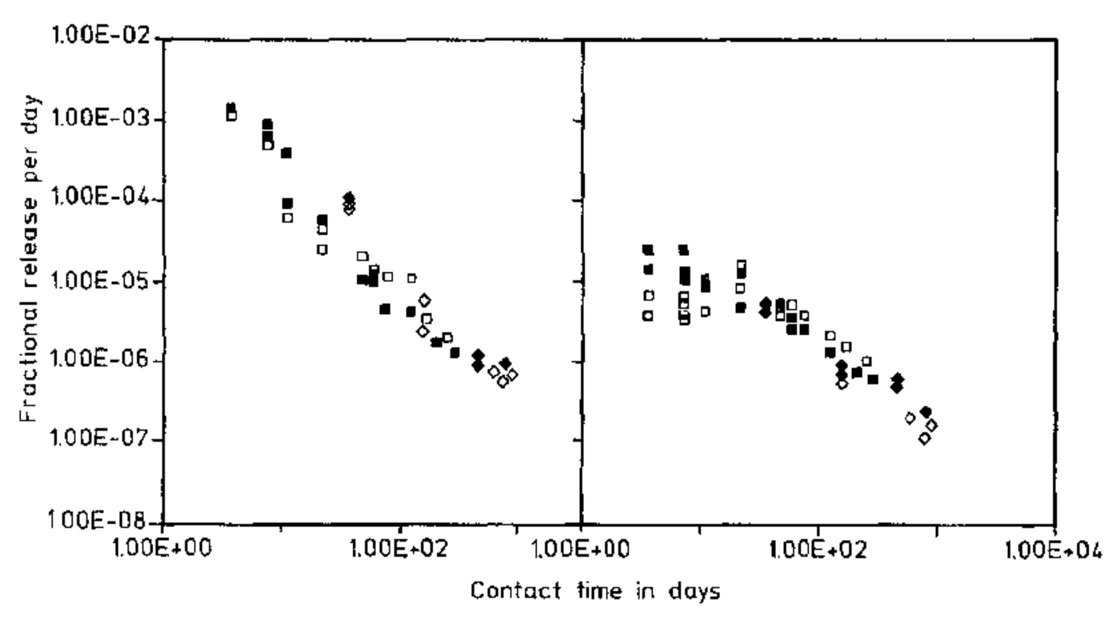


图 12-4 在地下水及去离子水中燃料/包壳片段的^{137}Cs(左)和^{90}Sr(右)的释放份额。
□代表沸水堆:Oskarshamn 1;◇代表压水堆:Ringhals 2(数据摘自 Forsyth,1991)

表 12-4 压水堆燃料/包壳片段的铀、铯、锶、锝和钼的累积释放份额,
奇数和偶数样品取自同一燃料元件棒的不同部分(数据摘自 Forsyth,1991)

样品号	累积时间,天	累积释放份额×10⁴				
		U	Cs-137	Sr-90	Tc-99	Mo
7.3	688	0.7	93	8.2	8.7	5.8
7.5	1331	1.7	95	8.1	33	11
7.4	938	1.0	74	5.8	14	8.2
7.6	1469	1.0	92	7.2	39	15

随着燃耗的增加,在芯块边缘累积的孔隙和裂变产物亦增加。由此,我们可能找到对上述锶行为的另一种解释。Forsyth(1991)采用压水堆燃料元件棒的平均燃耗为 41MWd/kgU。Matzke 等(1989),如前面讨论过的,已从资料证明在燃耗低到 45MWd/kgU 时,在芯块边缘上孔隙度仍有明显的增加。在浸沥的早期,当燃料的中心部位的晶界仍然相当封闭时,孔隙使得水更易进入燃料孔隙区。Forsyth(1991)注意到,燃料芯块外沿 50μm 厚的边缘区域尽管只占燃料体积的 1.9%,然而却容纳了 4%的裂变产物。如果我们假设早期锶的释放,是由孔隙区燃料的溶解所决定,那么,以 10^{-5}/d 的速率溶解 20 天时,锶的释放仅要求溶解 10^{-4}的铀。即,要溶解 1.4mg 铀,其中 0.2mg 铀留在溶液里。"丢失"的铀量,现在算来约为 1.2mg,有理由相信,这小部分铀可能沉积在燃料边缘的多孔结构里或燃料/包壳间隙区域内。即使是在大部分试验液仍未被铀所饱和的情况下,铀在孔隙中的溶解限度亦有可能被超过。对燃料碎片(不含包壳)的溶解行为的研究,揭示了在芯块边缘发生的优先溶解的证据(Forsyth,1991)。短期锶释放数据的易变性,如果解释为是由于燃料外缘区的孔隙发展的差异,比解释为是由于细微的、不易检出的与试验密切相关的燃料温度差所造成的,则更易被理解。短期浸沥后,以透射电子显微镜仔细检查这些燃料样品,即在

燃料芯块边缘区寻觅由于溶解/再沉积而造成的孔结构的变化，也许可以检验这种假设的工确与否。以扫描电镜和X射线探测器检查，从经过长期试验的包壳内表面刮下的样品，可能能查出在包壳表面形成的任何第二相。

• p. 409 •

孔隙率控制短期锶释放假设的另一种检验法是将锶释放作为燃耗函数来测试，Forsyth(1991)已经做过这种试验。他发现，沿着燃耗在20—47MWd/kgU之间沿棒变化的纵向燃料棒选取样品时，当所取样品之燃耗从32增加到37MWd/kgU时，锶和铯的释放亦增加。燃耗大于42MWd/kgU时，铯和锶的7天试验期释放比率都开始减少。达峰值燃耗的样品，经7天试验，锶和铯的释放量仅为燃耗为38MWd/kgU的样品的释放量的1/4左右。考查这些燃料样品边缘之微结构，看是否有预期的因燃耗而发生的孔隙度的增加，或者在高燃耗样品中有些什么其他的效应，将是有指导意义的。

表12-4的数据表明，样品7.3的锝和钼的累积释放与锶的释放是差不多的，其他样品的锝和钼的释放则大于锶的释放。Forsyth(1991)业已提出，这些元素的释放是由5种金属的裂变产物物相(ε钌相)的选择氧化所控制的。如果事实就是如此，由于锝/钼对液相的释放比随时间的增加而增加，所以钼的氧化速率似应低于锝的氧化速率。Wilson(1990)发现，在25℃时，在3个浸沥周期累计452天内，锝向液相的总释放量为4.1×10^{-4}，而锶的释放量为6.1×10^{-4}。85℃时，锝的释放率比25℃时的释放率似乎少许高些，而对于Turkey Point燃料而言，锝的释放率差不多是锶的2倍，而对H B Robinson试验锝的释放率是锶的1.3倍。(在试验的第一个循环期间，由于容器的腐蚀问题而可能产生了还原条件，从而导致HBR试验中锝的释放量少许低些。)5种金属的颗粒中锝的氧化速率预期将随温度增加而增加。因此，锝/锶释放比随温度增加而增加，似乎支持了Forsyth对表12-4数据所作出的解释。

• p. 410 •

对锝数据进行解释时得到的一个复杂因素，是燃料中5种金属的粒子的分布问题。只要氧化溶解使晶界发生开裂，则位于晶界上的较大的颗粒将变得易于为溶液所浸出。整个儿包含在燃料晶粒中的较小的颗粒，将要求溶解基体以便能将其暴露于浸沥液中，然而，较小的颗粒一旦暴露，由于表面能效应，预计比那些较大的颗粒更易于溶解。因此，往往在晶界上发现高度不溶的颗粒。5种金属的颗粒在燃料中的分布、及化学组成和丰度，将随着反应堆的运行工况和燃料的燃耗而变化，要对不同的燃料元件做出释放速率的详细比较是很困难的。

为了弄清作为废物的乏燃料的行为，长寿期锕系元素的化学是很有意义的。乏燃料从堆内卸出1000年，其放射性的98%源于同位素镅和钚。这些同位素，以及镎和锔，还有乏燃料中的其他锕系元素均能溶于燃料基体中，但仅当燃料基体溶解时才转入液相。除氧化条件下的镎以外，所有这些元素的溶解度都很低，并将以第二相从溶液中沉积下来。因为这些元素在溶液中的浓度低，它们很可能不会形成独立、纯粹的物相，而是以痕量成分存在于其他的第二相，如硅酸铀和水合氧化物里。Forsyth(1991)注意到，在他的在热室环境温度下进行的乏燃料试验的水相中，钚浓度从短期累积接触时间的平均值2ppb减少到长期接触的0.3ppb左右。由于从膜滤残渣或从反应器的酸洗液中回收的钚量没有相应的增加，故他断定“丢失”的钚，不是沉积到了燃料上，就是沉积到了包壳表面上。

Wilson(1990)的关于内华达核废物贮存调查报告系列 3 的试验数据,包括从定期及最终的液样、变更试验周期时的裸燃料样的五步淋洗液(加上其它试验部件的淋洗液)和试验部件的酸清洗液中回收的物料量的分别的说明。这些试验采用取自燃料元件棒,并置于吊篮内的一小节燃料碎片。试验中也用了业已去除了燃料芯体的包壳,但是这种包壳并不与燃料样品本身直接接触。表 12-5 总结了系列 3 试验的铀、钚、镅、锔、锝和锶的数据。以样品物料量的十万分之一为单位,将每种元素的总释放率列表,括弧内数据表示从液样中回收的百分数。以样品物料量的十万分之一为单位表示的淋洗时的总的铀回收量,可用来估算乏燃料中的不溶的,但包含在总物料量中的细颗粒物料量。括弧中给出了淋洗液中以 ppm 表示的铀浓度。

表 12-5 25℃和 85℃时压水堆燃料在稀碳酸氢盐地下水中总锕系元素、锝和锶释放比较(数据摘自 Wilson,1990)。循环时间:1—174d,2—181d,3—97d

元素	循环	释放份额×10⁵ 及液样中的%		
		HBR-25	HBR-85	TP-85
铀	1	1.86(40)	8.75(11)	9.35(5)
淋洗	1	0.55(0.66)	0.49(0.55)	0.15(0.18)
	2	1.24(17)	3.1(6)	1.3(7)
淋洗	2	0.81(0.96)	0.12(0.13)	0.19(0.11)
	3	1.13(14)	ND	0.9(10)
淋洗	3	0.97(1.1)	(0.14)	0.11(0.13)
钚	1	4.0(33)	10(10)	6.0(1.6)
	2	1.1(4.3)	2.7(0.05)	2.1(0.03)
	3	1.2(2.6)	ND	1.4(0.03)
镅	1	6.8(17)	11.8(5.5)	7.7(1.2)
	2	1.5(2.1)	3.3(0.01)	2.2(0.006)
	3	1.3(1.3)	ND	1.5(0.003)
锔	1	10.1(16)	16.1(5.5)	9.2(1.3)
	2	2.3(2.6)	4.3(0.008)	2.6(0.008)
	3	1.7(2.0)	ND	1.6(<0.003)
锝	1	25(94)	12(55)	89(95)
	2	7.9(93)	56(95)	39(96)
	3	<8.1(89)	34(96)	19(93)
锶	1	41(91)	41(46)	43(18)
	2	12.8(87)	33(53)	15.6(77)
	3	7.5(85)	6.2(ND)	8.6(63)

淋洗裸燃料试样时形成的细颗粒和第二相的悬浮物,在其后的过滤步骤可回收其中的一部分。平均回收量,试验温度 25℃时为 5—6g,85℃时为 10—20mg。取液样分析前应将淋洗液静置过夜,这样可使溶液中部分锕系元素第二相得以溶入体积为 600ml 的淋洗液(wilson,1990)。对于 25℃的试验,在酸洗第一个循环里回收到的铀量与淋洗步骤的回

收量相当，在第二循环里回收量为第一循环回收量的 1/4，而在第三循环中的回收量则微乎其微。相比之下对于 85℃的试验，酸洗液总是容纳了从试验中回收的大部分铀。这表明，至少在 85℃试验的情况下，所测得的大部分铀释放是经由沉积在容器壁上的第二相的重新溶解而来，而这些第二相又是以远大于不溶的乏燃料细颗粒的比例存在的。对于 25℃的试验，不可能肯定说淋洗步骤就是在溶解第二相，然而，由于这些样品是以与较高温度下试验的样品完全相同的方式处理的，所以就没有理由认定燃料中不溶细颗粒会有较高的比例。这可能表明，在循环 2 及循环 3 里淋洗液里的物料不会有超过 10%—20% 是来自燃料细颗粒的溶解，而其余的则源于第二相的溶解．由于物料总量小于 1mg，所以要在燃料试验部件上找到是很困难的。

· p. 411 ·

在讨论锕系元素数据之前，有一事应予以注意，那就是在循环 1 中 Turkey Point 燃料样品颇高的铀释放，据认为是由于氧化相的溶解，这种氧化相是在原始样品制备后和系列 3 试验开始之前的储存期间在燃料上形成的(Wilson，1990)。对于这种样品，锕系元素与铀的释放比较，应限于循环 2 和循环 3 数据，这些数据将不会受到少量氧化材料的影响。

锕系元素释放数据，在所有的试验中呈现一致的模式。回收释放于液样中的锕系元素，对于两种温度下的任一试验都是第一循环的回收量最大。并且对于相同批次的循环，液样中的回收量 25℃时总是远大于 85℃时的回收量。循环 2 和循环 3，25℃时，在淋洗液和酸洗液中回收的钚量差不多相等。然而，在循环 2 里，从酸洗液中回收的镅和锔的量却是淋洗液中回收量的 10 倍左右，循环 3 则是 5 倍。在 85℃，在淋洗液中回收的锕系元素的量仅为酸洗液中回收量的百分之几或不到百分之几。这种回收模式与 Wilson(1990)提出的钚的回收模式相一致。即钚，由于干扰，和超钚锕系元素的沉淀为缓慢的成核动力学所抑制。如 Wilson(1990)的钚过滤数据所示，沉淀似乎开始于胶体相。Wilson 的数据表明来自 25℃试验之循环 1 的 80%的所谓“溶液”钚残留在 1.8nm 漏孔的过滤器上。在未经过滤过的及经 0.4μm 漏孔过滤过的液相试样中钚量的减少，以及循环 2 中经 0.4μm 漏孔和 1.8nm 漏孔过滤过的溶液之间的差异的减少，提示沉淀相“熟化”成了尺寸较大的颗粒。

Wilson(1990)提出，钚的沉淀服从 Rai 和 Ryan(1982)在他们的有关钚的氧化溶解研究里叙述的过程，原始沉淀(胶体步骤以后)是一种无定形 $PuO_2 \cdot xH_2O$，这种无定形沉淀老化成明显的晶态形式，其溶解度较低，25℃时约为 1ppb。这种假设是 Forsyth 等(1986)提出的，与 Forsyth(1991)的结果一致，他发现溶液中钚的减少程度是试验期的函数。钚和其他锕系元素的溶解度，在循环 2 里以低水平开始，这预示有“成熟”的沉淀相控制着溶解度；而不是如胶体相存在时曾发现的钚和其他锕系元素以较高水平的溶解度开始。这一事实表明，当试验在第二循环及其后的循环重新开始时，在燃料样品表面上或样品内部有第二相存在，第二相成为沉淀的成核位置。85℃，钚的表观溶解度约为 0.01ppb，提示在较高的温度下，较高的相结晶度限制了钚的溶解度。而这又与下述假设相一致，即，在这些试验的钚溶液化学里沉淀动力学是一种主要因素。

· p. 412 ·

各燃料试样的锕系元素释放份额序为：锔＞镅＞钚。对 HB Robinson 样品，循环 1，钚的释放大于铀；但在循环 2 中钚的释放稍低于铀。这些数据明显地提示了核素在燃料芯块边缘的优先释放，释放的核素中主要为原子序号较大的锕系元素。由于钚的数据包括钚

239 和钚 240，而不是单一的同位素总和，故钚数据的解释很复杂。由于燃料中大部分的钚是钚 239 同位素，而钚 239 同位素在燃料芯块的边缘又要发生裂变，所以就会弄不清由溶解芯块边缘所得溶解液的钚/铀比将会是什么样的。

除了先前讨论过的关于锶在燃料中的潜在迁移性的不确定性外，表 12-5 中锶的数量指出了用锶作为基体溶解速率指示的潜在问题。在 25℃，数量虽小但却有意义的部分锶，在淋洗液及酸洗液中得到回收。对于循环 1，其淋洗液中锶/铀比为 5，此数值太大以致不能归因于未溶的燃料颗粒。在较高的温度下，以不溶形式存在的锶，主要在酸洗液中得到回收。在所有的组份里（溶液、淋洗液和酸洗液）测得的总释放的锶/铀比，对循环 1 约为 4.5，但对于循环 2 及循环 3 则约为 10。从酸洗液中回收锶，使人联想到如 Wilson(1990) 所观察到的那样，在 85℃的试验中，或许可将溶液中的锶作为碳酸钙或硅酸钙物相中的痕量成份以表面复盖层的形式沉淀下来。Wilson(1990)注意到在将锶的溶液浓度数据与其他假定在试验条件下是可溶的元素的数据比较时，联想到对于 85℃的试验来说，溶液中锶的浓度可能受到溶解度的限制。

系列 3 实验结果的一个显著特性是乏燃料在第一次浸沥循环后的各次循环中的锕系元素和锶的释放速率明显地对温度的变化不灵敏。对于锶，在两种试验温度下，甚至在第一个循环中就显示了同样的总释放率，约为总物料量的十万分之四十。仅有锝和碘的数据在第一个循环后的各循环中呈现了释放率随温度而明显增加的情况。

·p.413·

由于上述系列 3 的试验结果，使得人们更迫切地要求能有一种可靠的标示燃料基体溶解速率的指示器。Show(1987)(Bruton 和 Show，1988)已经建议采用同位素稀释试验法来测定燃料基体的溶解速率。该试验以含已知量的铀的溶液测试燃料，试验用溶液的铀同位素组成与燃料中铀同位素的组成不相同。通过监测液相中同位素组成的变化，以及液相的绝对浓度，燃料基体的溶解速度就可测定出来。这种方法对于低铀浓度下的高流速流过试验尤为可取，因为基体溶解速率可能是溶液中铀浓度的一个函数。

Wilson(1991)已经研究了氧化作用对乏燃料溶解行为的影响。他在空气中于 250℃加热 Turkey Point 燃料样品（前述研究工作采用的样品的姐妹样品）分别加热 45 小时和 116 小时，将其氧化，使总体 O/M 比分别达 2.21 和 2.33。试验前先将氧化过的样品过筛，取 10 目筛上，弃去细颗粒物料。微结构分析表明 O/M 比为 2.33 的燃料样品的氧化是相当均匀的，而氧化不足的燃料揭示了氧化作用进行的过程是从晶界到晶体中心，在中心仍有未氧化的基体存在。溶解试验是在热室环境温度下以 J-13 水作浸沥剂进行的，初期试验为 191 天，随后的第二循环至 1990 年底仍在进行中，所有的试验样品均不含包壳材料。

循环 1 中，100 天试验后溶液的铀浓度达 20ppm，然后稍有降低。循环 2 中，溶液的铀浓度再次增加到 20ppm 左右，但是，却是在经过约 500 天以后才接近这一数值的。用 15mg 天然硅钙铀矿作晶种处理溶液后，溶液的铀浓度减低到 10ppm 左右，并维持不变。液相稳态浓度的估计值，就过度氧化的乏燃料相对于未氧化的乏燃料来说，铀浓度要高 10 倍左右，镅和锔浓度要高 5 倍，而镎则要高出 4 倍。在以 0.4μm 漏孔过滤过的液样里的钚浓度，对于氧化过的燃料及未氧化过的燃料来说都是一样的，作为胶体存在而阻留在 2nm 过滤器上的钚量亦差不多。

对于两种已氧化过的燃料，在循环 1 中，^{137}Cs 的总释放量分别为 0.33%和 0.36%，当

与未氧化燃料的0.25%的释放量相比较时，氧化得更充分的燃料呈现了稍高的释放量。这与铯的早期释放是由间隙成分所决定相一致，而间隙成分与基体的降解无关。循环2，1200天以上时，两种燃料的铯释放均约为0.08%，其中大部分释放发生在头150天。循环1中，两种氧化过的燃料的^{90}Sr的释放为0.08%，与循环2的总释放量相似。在长时间试验后，这些燃料在锶和铯释放量方面呈现的一致性表明，可以通过这些释放来测算基体的溶解速率。根据计算，基体的溶解速率，若以锶为基准则为每年$(8—10)\times10^{-5}$，以铯为基准则为每年$(11—12)\times10^{-5}$。用未氧化的Turkey Point燃料进行的长期溶解试验数据来计算同一基体溶解速率，结果表明UO_2和$UO_{2.33}$基体溶解速率没有差别，颇令人惊讶。

·p.414·

在氧化过的燃料试验中，观察到的锝的释放最高，循环1期间为0.9%，循环2期间为0.2%。锝的释放量是85℃试验未氧化燃料时的释放量的10倍，Wilson(1991)对锝释放量的增加解释为，是由非燃料的氧化而导致了5种金属的颗粒的溶解度的增加。同时也可能是锝，或许还有钼是被选择氧化了；通过对氧化过的燃料进行浸沥试验后的5金属颗粒的组成进行检查，或许可将释放机理弄清楚。

同一温度下，在循环1中，氧化过的燃料的碘释放是未经氧化的燃料的4—5倍。由于没有包壳，这种释放一定出自燃料本身。碘释放值是铯释放值的40%左右，意味这些元素的早期释放部分有着不同的机制，而不是较陈旧的对两种元素的碘化铯控制论。浸沥在氧化前已去除了燃料芯体的包壳碎片，以获取数据，特别是获取关于铯/碘释放比数据，将是很有意义的。

Gray和Strachan(1991)已经做过目的在于测定裂变产物在晶界上的含量和燃料基体溶解速率的试验。晶界裂变产物含量测定试验采用了两种裂变气体释放量较低的燃料：ATM—103，该燃料在未氧化状态下不含任何可检测到的氧化；Turkey Point燃料，含有6%的U_4O_9，U_4O_9可能是试验前样品储存期间形成的。将两种燃料样品全都氧化成O/M比为2.159，使未氧化的晶体核心周围成为化学比接近U_4O_9的氧化区。试验前，将燃料破碎成单个的晶粒。以0.1N的盐酸浸沥已分离的燃料晶体3小时，浸沥过程中不时更换盐酸。用溶下的铀的份额来校正试验期间的各种基体溶解数据。ATM-103材料在试验前以去离子水预浸一周。由于Gray和Strachan(1991)没有给出预浸期间释放到溶液里的物料量的数据，故使得确定所报告的结果的意义一事发生困难。本文将不详细讨论ATM-103的数据。

以0.1M盐酸溶解未经氧化的燃料，表明该燃料比氧化过的燃料有更大的铀溶解度(是Turkey Point燃料的3倍，ATM-103的2倍)。Gray和Strachan(1991)认为是由于穿晶断裂增加了未氧化样品的表面积所造成。尽管铀的溶解程度有差异，但对于两种Turkey Point燃料样品，铯和铀释放之间的差异仅为0.4%左右，这意味着速释放份额不取决于燃料氧化程度的差别。两种Turkey Point燃料样品的锝的释放率相同，累计约达总含量的0.4%。这表明人为地氧化将U_4O_9的含量从6%增加到65%，并不增加锝的氧化态。这些有关锝释放的结果与Wilson(1991)的结果不一致，Wilson发现以J-13水浸沥氧化过的燃料时锝的释放增加颇多。

·p.415·

Gray和Strachan(1991)用去离子水及0.01M盐酸于并流柱中，试验了破碎分离成单

个晶体的，具有较低气体释放率的沸水堆燃料和具有较高气体释放率的压水堆燃料，液流流速足以阻止铀沉淀。在去离子水中，铯/铀初始释放比为1.6—2，当2%的铀溶解后，沸水堆燃料的铯/铀释放比降为1.1—1.3，而压水堆燃料的铯/铀比降为1.4—1.6。当浸沥液换成0.01M盐酸，溶解了10%的铀以后，铯/铀比变为1，并且随着溶解达到沸水堆燃料的最后的40%时降至0.9，达压水堆燃料的30%时则降至0.7。这些数据与辐照期间铯从燃料基体向燃料晶界迁移模型相一致。如质量平衡所要求的，晶体内部呈现的铯/铀比小于1。在盐酸浸沥液中锝/铀比变化不定，并且总小于1。有人认为，这是由于含有锝的5种金属的物相的不溶性造成的。由于盐酸不是氧化剂，所以不可能期望在盐酸溶解期间发生从金属物相里选择氧化锝的事。

Forsyth等(1986)进行了一种试验，以研究α辐照分解对乏燃料溶解的影响。他们在Studsvik R_2试验堆中，以22kW/m的线功率将燃料辐照到0.5MWd/kgU的燃耗。这使得每一种化学元素的裂变产物放射性品种相似于高燃耗燃料的裂变产物放射性品种，但是裂变产物的同位素组成及其在燃料中的化学浓度却很不同。由于辐照时间短，故仅有很少的高序号锕系元素产生，所以溶解期间不会存在α辐照分解效应。

以合成地下水浸沥低燃耗燃料得到的铀浓度为4—8ppm，远高于燃耗较高的燃料的铀浸沥浓度且接近于未辐照过的燃料芯块的铀浸沥浓度(见上文)。发现铯有一定的优先释放，但通常比铀释放大不过2倍。在氧化条件下，其他裂变产物(碘、锶、钡)的释放量基本上与铀一致。而钚的释放量约为铀释放量的0.2—0.3，且可溶性有限。上述结果表明高燃耗燃料的α辐照分解在其溶解行为方面不是一个重要的因素，除非相对于低燃耗和未辐照燃料试验，在较高燃耗试验中，辐照分解引起了铀的明显地更低的溶解度。近乎一致的铯行为，和与铀一致的锶及碘的溶解行为，表明在低燃耗循环期间，没有足够的时间及足够高的温度使裂变产物由燃料基体迁移到晶界上和芯块/包壳间隙内。

12.2.2.2 用未辐照过的二氧化铀进行机理研究

研究乏燃料，除非采用毫克级样品，否则需要热室。这些研究不仅费用昂贵，而且热室系统使得一些研究变得很困难。此外，辐照过的燃料的易碎性质也对某些研究造成一定的限制。因此，许多试验计划在所设计的实验里已采用未辐照过的二氧化铀来阐明有关乏燃料溶解的反应机理。

· p.416 ·

加拿大计划已开展了一系列广泛的电化学溶解二氧化铀的研究。以施加于二氧化铀电极上的电压驱动溶解、以及采用二氧化铀电极的开路电化学研究已形成了氧化溶解二氧化铀的模式，据认为这种模式对乏燃料也是有效的。Johnson和Shoesmith(1988)总结了这些试验，而Sunder等(1990)则总结了一些近期研究工作的结果。在近中性溶液里的中等氧化条件下，二氧化铀电极表面氧化成$UO_{2.33}$。溶解开始前，该氧化表面层厚达4±1nm，而整个试验过程中氧化层厚度保持不变。然后，中间离子，UO_2^{2+}，或者在约100mV的电压下(相对饱和甘汞电极)进人溶液，或者在>+200mV电压时掺合进氧化态更高的再结晶膜。电压为+200mV时，氧化膜由$UO_{2.5}$转变为最终的$UO_{2.67}$；当电压>+300mV时，继续氧化成UO_3(应该指出，乏燃料表面的有效电压可能受氧之通过水溶性介质的输送速率的影响)。当溶液中碳酸根浓度大于10^{-3}mol/L时，表面氧化膜仍为$UO_{2.33}$，且仍发

生溶解，即使此时电压＞＋300mV（这一碳酸盐浓度约为瑞典和美国乏燃料试验中使用的浸沥溶液中碳酸根浓度的一半）。在γ辐照影响下的溶解研究，γ辐照在溶液中及过氧化氢溶液中产生氧化辐照分解产物以模拟辐照分解产物，表明经由 $UO_{2.33}$膜的氧化溶解的一般模式也适用于这些情况。

Wilson 和 Gray（1990a 和 1990b）已经以并流试验研究了水化学对未辐照过的二氧化铀芯块碎片的溶解速率的影响。他们采用合成 J-13 水作为基本溶液（ppm 浓度：Ca＝13.2、Si－33、Na＝44、HCO_3^-＝124，pH＝8—8.5），并且确定了流速范围，超过这一范围，铀浓度反比于流速，意味着不会有铀作为第二相沉积下来。在流速试验之前，以合成 J-13 溶液于 25℃处理燃料碎片几个星期，处理结束铀浓度达 0.7ppm。在流速试验以后，以 0.2mL/min 的流速淋洗 12 天，淋洗柱流出液的稳定铀浓度为 3ng/mL。然后，将淋洗液换成与合成 J-13 溶液具有同样的 Na^+和 HCO_3^- 浓度的 $NaHCO_3$ 溶液。这使淋洗柱流出液的铀浓度增加到 120ng/mL，此浓度在 30 多天的试验中保持不变。添加 15μg/mL 钙到 $NaHCO_3$ 溶液中引起铀浓度降到 40ng/mL；添加 30μg/mL 硅到溶液中造成铀浓度进一步减小到 0.5ng/mL，这浓度维持 20 天以上。然后，在不改变淋洗液成分的情况下将淋洗柱温提高到 85℃，这导致了铀浓度的迅速增加。在随后的 18 天试验周期内铀浓度相当均匀地下降，直至 0.5ng/mL 的水平。将柱温降到 25℃，铀浓度则进一步减至 0.05ng/mL。在此状况下两星期后取二氧化铀样品分析表面蚀变产物，并将柱淋洗液换成去离子水。这导致铀浓度在初期减少，随后又相当迅速地增加，两星期后达到 12ng/mL 的最终值。此时，再次取柱内材料（二氧化铀）样品。钻孔分析固体样表明，在换成去离子水之前，在二氧化铀材料上已形成了一层 Ca-U-Si-O 层，并且这种材料在去离子水中好象是可溶的，或许因溶解而形成了局部的凹坑。先用合成 J-13 水，随后用 $NaHCO_3$ 溶液在 25℃恒温下进行的平行试验表明，在上述条件下形成了一层含 U-Si-O，不含 Ca 的物质，此物质在两星期后全部溶于 $NaHCO_3$ 溶液。因为没有找到第二相存在的证据，所以作者认为，在以 J-13 水溶解期间形成的层状物是一种防止铀进入溶液的阻挡层，而不是起溶解度限制相的作用。然而，Shaw（1987）认为燃料表面上的沉积层是一种第二相，并且溶液中的铀量可能由沉积层的溶解所控制。这些试验表明，在对待水化学的细节、评价二氧化铀实验的蚀变产物及乏燃料溶解的性能等方面，必须特别仔细。

· p. 417 ·

Ollila（1989）叙述了用二氧化铀芯块和合成地下水进行的溶解度研究，所用合成水名义上与上述 Forsyth（1991）在乏燃料研究时采用的水性能相一致。她发现，在室温下 224 天后铀浓度为 0.64μg/mL。这一数值远低于 Forsyth（1991）报道的关于未辐照过的燃料芯块的铀浓度。两种试验所用的水之间的主要差别是 Ollila（1989）所用的合成水含有 0.3ppm 的铁。从这些试验中回收到了颗粒状的物料，初步分析表明其中含有铀、硅、钙和铁。对于在氧化条件下以 $NaHCO_3$ 溶液进行的试验，Ollila（1989）发现未辐照过的二氧化铀芯块的铀溶解度与 Forsyth（1991）以合成地下水进行的试验结果相似。Wilson 和 Gray（1990a）用未辐照过的芯块进行的试验（前面已讨论过）给出了较低的铀的溶解度，与 Ollila（1989）在含铁的合成地下水里进行的试验结果相似。由于 Wilson 和 Gray（1990a）采用的水不含铁，他们的较低的溶解度结果必然是由于其他的原因引起的，譬如，他们所用的水有着较高的硅含量。

Franco 等(1989)做了二氧化铀芯块在去离子水和成分为 Ca＝10.4ppm，Si＝35ppm，Na＝8ppm，Mg＝6ppm 及 HCO_3^-＝64ppm 的地下水里的溶解度试验，试验在 25℃，60℃和 90℃下进行，试验周期为 1，2，3，6 和 9 个月。他们发现在去离子水中铀浓度相当高，其浓度范围：1 个月时为 10ppm，试验期最长的 9 个月时为 3ppm。而在地下水中，他们得出一个平均值：25℃时为 0.25ppm、60℃时为 0.15ppm，而 90℃时则为 0.01—0.02ppm。试验结束后，用卢瑟福反散射和 X 射线光电子谱测定法检查固体样品以鉴定蚀变产物。发现的唯一产物，是附在经 90℃地下水试验过的样品上的一层厚度界子 100 至 400nm 之间的沉积层，其主要成分为镁和硅。在该沉积层中未发现碳酸盐。

Lahalle 等(1989)在一次平行研究中，于 60℃和 90℃下考查了二氧化铀单晶在去离子水和与上述 Franko 所用的同样的地下水里的反应。他们在已用 90℃的地下水试验过的样品表面上发现了一种相似的硅-镁相沉积，该沉积层六周后生长到 100nm 厚。在暴露于 60℃的地下水里的样品上发现有类似组成的薄沉积层存在的某些迹象，但在暴露于 60℃或 90℃温度下的去离子水中的样品上未发现蚀变层。Lahalle 等(1989)给出了在镁-硅酸盐材料内不含铀的证据，但是确信在未蚀变材料及镁-硅酸盐相体之间的晶体表面上有水合氧化铀(▽I)层形成。在这些试验中使用的水中的镁含量与 J-13 水的 2ppm 及瑞典地下水中的 4ppm 比较时显得较高，可能有利子镁-硅酸盐的沉积，而不是如在 J-13 水中观察到的有利子钙-硅酸盐沉积。

• p. 418 •

Bates 等(1990)已用二氧化铀芯块材料进行了试验，二氧化铀可以是芯块，芯片组合，或者是粉碎过的尺寸介于芯块和碎片之间的装在锆合金管里的材料。这些试验是在 90℃时，以每 3.5 天 0.0375mL 的速度将 J-13 水淋滴到试样表面上进行的。将试验样封在辐照盒中，此小盒仅在移取液样时才打开。分析最终从试样滴进试验容器中的液样；并定期检查试样表面，试验过程中用目测，试验终了以分析方法检测。试验期间，淋滴到试样上的液体在很长的时间周期内与二氧化铀保持接触，此液体在现场可能发生蒸发。从试样上滴下的溶液的化学分析结果表明，硅、钙和镁的含量比原始水的含量要低，而铀浓度范围则为 1—5ppm。在试验终点，鉴别出了许多列于表 12-6 中的第二相。Bates 等(1990)根据试验样品物相间的几何关系得出结论认为柱铀矿是形成的第一相。在这一相形成之前，在试验循环进入 39—100 周时，很少或根本就没有检测到有铀的释放。柱铀矿形成后，由子该料的溶解度相当高，铀的释放有一个脉冲式的增加。随着时间的进程，因渗入 J-13 水中

表 12-6　以流速极低的 J-13 水试验二氧化铀芯块时发现的第二相(Bates 等，1990)

相	分子式	外观
柱铀矿	$UO_3 \cdot 2H_2O$	暗黄色晶体
脱水柱铀矿	$UO_3 \cdot 0.8H_2O$	黄色晶体
水钾铀矿	$K_2U_6O_{19} \cdot 11H_2O$	黄色晶体
硅钙铀矿	$Ca(UO_2)_2(SiO_3)_2(OH)_2 \cdot 5H_2O$	细白针状晶体
硅钾铀矿	$K(H_3O)UO_2(SiO_4) \cdot nH_2O$	黄色晶体
硅镁铀矿	$Mg(UO_2)_2(SiO_3OH)_2 \cdot 5H_2O$	细针状晶体
深黄铀矿	$CaU_6O_{19} \cdot 10H_2O$	暗黄色晶体

的各种离子而形成了另一些第二相。由于这些第二相溶解度低于柱铀矿,所以当它们形成时,铀的释放量减少。Bates 等(1990)同时发现了溶液里的碳酸盐转化成甲酸和草酸类物质的证据。他们解释说这种转化可能是由于辐照效应,即使来自未辐照过的二氧化铀芯块的辐照场一直是很小的。由于甲酸通常是不能作为稀的水溶液的辐照分解产物而生成,故在这些试验中产生的甲酸可能是由其它原因造成的。

12.2.3 空气中乏燃料的氧化

在空气中乏燃料氧化的速率和机理颇令人感兴趣,原因有三:

(1) 如果反应堆卸料后,在干燥状态下贮存乏燃料,则包壳破损的燃料元件中的燃料将会与贮存气氛相接触,并可能发生氧化。由于氧化成八氧化三铀时,乏燃料体积增加很多,这就可能造成包壳的破裂及乏燃料的分散。

(2) 在堆放处置状态下,包壳破损的燃料可能发生氧化。由于氧化过的燃料与未氧化过的燃料可能具有不同的释放性能,所以能够预计在堆放处置状态下,燃料因时间而异的氧化水平,就显得很有必要。

· p. 419 ·

(3) 为溶解试验而制备的乏燃料样品可能在完成试样制备至溶解试验开始之间的一段时间内,将形成表面氧化膜。这种影响对于所有采用 Turkey Point 燃料样品的试验一直被视为是至关重要的,Point 燃料样品与最初由 Wilson 在美国内华达核废物贮存调查报告系列 2 中所用的样品相关(Oversby,1987b)。Forsyth 等(1986)也怀疑,在他们的一个试验系列里的较高的初始铀浓度,是由于切割下的样品在投入试验前已贮存了两年的时间。

早期关于燃料氧化的研究工作采用了包壳有缺损的燃料元件棒(Hastings 等,1985b;Einziger 和 Strain,1986),或者采用了收集的重约 50g,已暴露于氧化气氛下一定的时间周期的燃料碎片,其氧化程度可根据重量增加进行计算(Hastings 等,1985c)。这些试验所得数据难以解释,并且对阐明氧化机理几无补益。1986 年举行了一次专题讨论会,讨论了现有的关于乏燃料氧化的数据,并且提出了对未来工作的推荐意见(DOE,1986)。认为最重要的参数是与燃料显微组织有关的,特别是晶粒初始尺寸、与燃耗有关的孔隙度和运行期间的重结构,以及利用微量分析方法来阐明氧通过燃料输送的机理(即与体积扩散相对的晶界传输作用)。乏燃料和未辐照燃料芯块在微结构方面的差异业已被 Campbell 等(1989)用来解释他们的氧化研究结果。

有关乏燃料氧化速率的近期研究,已采用热重分析系统来连续测定随时间和温度的变化而发生的燃料重量的变化。这种测试给出了一个比由大块样品的氧化试验所能提供的圆满得多的氧化动力学图谱,在大块样品氧化试验里重量增量是靠成百上千个小时的间断称量来测定的。热重法的主要限制是仅可采用极少量的样品,典型的约为 200mg,并且一次试验仅能研究一份样品。Woodley 等(1989)报告了用 Turkey Point 燃料,在 140 和 225℃之间进行的乏燃料氧化过程的热重分析研究结果。将他们的研究结果与 Thomas 等(1989)用透射电镜观察的结果结合起来考虑,已建立了乏燃料氧化过程的模式。该模式可描述如下,氧进入燃料的初始速率由晶界特性所控制,而其后的氧化过程则由氧通过晶体的外围氧化带区域的体积扩散所控制。Stout 等(1990)已经建立了一个详尽的数学模型来描述该氧化模式,且已用于分析 Woodley 等(1989)的研究资料。氧化过程的其他几何状况

及步骤的讨论，以及在 Stout 等(1990)中未列出的方程 4，参阅 Stout 等(1989)的研究资料。

12.2.4 乏燃料包壳和组件构件

锆合金包壳材料的耐腐蚀性能对于核能工业来说是很有意义的，因为腐蚀性能可能限制在最终处置乏燃料组件之前将其贮存的条件(DOE，1986)。在某些地质处置条件下，包壳可能成为阻止乏燃料溶解的一个屏障。Rothman(1984)评述了有关贮存行为的 Zircaloy(一种锆合金)腐蚀性能方面的文献。有关这一课题的较新的研究工作见于 Santanam 等(1989)、Smith(1988)和 Stout(1989)等的著作中。

• p. 420 •

燃料包壳材料因其含有，或者是由于基体材料的中子活化，或者是通过与燃料或反应堆冷却剂的相互作用，所产生的放射性物质而受到重视。Kleykamp(1979)指出 Zircaloy 包壳内表面已从燃料中吸收了氧，并反应形成了氧化锆层。在未反应的包壳和燃料芯块之间的区域内同时亦发现了有 Cs-Zr-O 相存在的证据。

Guenther 等(1989)报道了取自高气体释放率压水堆燃料元件棒包壳内表面的样品的放射化学分析结果。元件棒的 γ 扫描数据表明铯有相当大的迁移，而取自包壳表面区域的样品的 γ 数据接近^{137}Cs 的峰值 5.8mCi/cm^2。以样品的总放射性强度归一化时，碘的释放量与铯的释放量之比为 4.5。但是，把回收的铯和碘的放射性以质量比表示时就成为 1.2Cs/I。取自沸水堆的，具有较高和较低的气体释放率的燃料棒的相似样品，给出的碘/铯放射性总强度归一化释放比分别为 3 和 2。如果碘和裂变气体在燃料中的迁移率相同的话，则在具有高气体释放率的样品中回收的碘量是预期值的 80%左右，而在低气体释放率样品中回收的碘量是预期值的 30%左右。放射性总强度归一化释放比与 Johnson 等(1985)报告的 Pickering 燃料样品中铯和碘的释放比数值相似。如果铯和碘在燃料中的迁移相似的话，那么可能铯已掺合进了包壳内表面上的氧化层，并且在 Guenther 等(1989)在准备分析样品的过程中未被除去。

Hirabayashi 等(1990)对已用 4M 硝酸溶去了乏燃料芯体的锆包壳进行了溶解研究(参阅 Adachi 等的讨论，1990，见上文)。用酸溶解燃料时，必定也会从芯块/包壳的间隙中及包壳上的沉积物中溶下易溶的材料。因而，以 12 个步骤从内到外不断溶解包壳残渣的结果就反映了掺合在包壳内表面上的氧化层及整个包壳上的氧化层内的各种元素。如所预期的，由锆合金元素及其中的杂质所产生的活化产物是均匀地分布在包壳中的。裂变产物，如^{137}Cs、^{106}Ru 和^{154}Eu 主要分布在包壳内表面 3.7μm 的表层内。裂变产物的丰度谱表明裂变产物已因反冲过程而进入到了包壳内表面内。在包壳内表面上似乎存在锕系元素，这是由于包壳内表面从溶解该燃料的溶解液中吸附锕系元素造成的。

Wilson(1990)采用含燃料的一节燃料棒，测定了燃料包壳外表面的放射性核素的溶解，为了防止燃料被溶解，该节燃料棒两头带有端塞。包壳释放的唯一有意义的产物是^{14}C，^{14}C 是由包壳中的氮杂质的活化或冷却水中及包壳上的氧化层中的^{17}O 的活化而产生的。从包壳的释放量(循环 1 中为放射性总释放量的 0.014%)远低于裸燃料和包壳样之释放的和(0.44%)。

• p. 421 •

如果直接处置完整的燃料组件，那么燃料组件构件就可能成为高放废物的一部分。组件构件由锆合金、不锈钢和高镍合金、因科镍合金制成。这些材料的主要的放射性同位素源自这些材料及其中包含的杂质的中子活化产物。最重要的同位素是^{14}C，^{59}Ni，^{63}Ni和^{94}Nb。^{94}Nb的丰度是美国C级低放废物限度的40倍，这使得这些组件构件进入所谓的"大于C级"的废物范畴。根据法定限度，这些材料不属于高放废物，但是超过了低放废物处置的放射性限度。如果将组件构件与其燃料棒一起作为高放废物处置，虽然避开了管理问题，但是，关于组件构件的放射性核素的释放速率问题至今无人研究。关于^{14}C和镍同位素的资料将是特别必需的，因为这些元素具有较高的溶解度并对库房的总释放有显著的贡献。

12.2.5 需做更多的研究工作的领域

本文关于乏燃料特性和溶解性能的评述业已展现了许多目前我们尚不十分了解的领域。需要进一步研究的题目包括下列问题：

- 为什么用未辐照过的燃料芯块进行溶解研究时，铀呈现了明显的溶解限度，竟有一个数量级的差别？
- 随燃耗和反应堆工况而变的5种金属的颗粒的物相组成如何？
- 随温度和氧化态而变的乏燃料基体的溶解速率如何？
- 溶解进行时燃料的溶解位置变动否(边缘对主体芯块)？燃料中铯和碘的核种构成如何？

12.3 玻璃废物类型

采用后处理工艺的核燃料循环，必须选择一种用来固化或处置裂变产物及锕系元素废物的方法。有关废物类型开发的早期工作已由Lutze(1988)加以评述。英国、法国、美国、德国和其他国家研究开发的废物类型包括磷酸盐和硼硅酸盐玻璃、焙砂和陶瓷。法国于1965年在Marcoule开始以工业规模的中间工厂制造硼硅酸盐玻璃。一座更大的，工业规模的处理(AVM)则开始于1978年。在Marcoule开发和试验的采用AVM的工艺构成了La Hague商业工厂的基础，该工厂由两个后处理单元(UP2和UP3)及两个玻璃化单元(R7和R7)组成。法国工艺采用感应加热熔炉，以相对比较小的批量处理废物。将熔炉中三次浇铸的废物和玻璃一起充填入废物罐。

美国能源部选择了硼硅酸玻璃，作为累积在Savannah River的国防废物的废物类型。国防废物处理装置(DWPF)所用的熔炉是一种焦耳-加热陶瓷熔炉，用插入熔炉的电极供给玻璃化所需的热量。

• p. 422 •

在开发玻璃废物类型的初期，对磷酸盐玻璃作了评价，但是，由于熔融物的腐蚀性质和所形成的玻璃废物的相对低的耐久性而放弃了。前不久已经研制了一种耐久性有所增加的磷酸铁铅玻璃。此外，因该玻璃在800—1000℃范围内粘度较低，故其加工温度亦低(Sales和Boatner，1984和1988)。这种玻璃组成尚未为商业运行所采用。

12.3.1 玻璃制造

玻璃废物的特性取决于该玻璃的组成和玻璃化条件。其他一些因素可能也要影响玻璃的质量和性能，但与组成和生产参数相比属第二位的影响因素。Plodinec(1987)总结了在 DWPF 应用的工艺，并描述了在普通商品化的玻璃和核废物玻璃生产工艺之间的差别。对于核废物玻璃，重点须放在玻璃的长期耐久性及遥控操作的可行性上。由于废物含有在玻璃化条件下可能会挥发的放射性元素，故将大力维持尽可能低的玻璃加工温度。必须用除气净化系统来捕集各种挥发性的放射性性质。由于除气系统的构件最后将需要处置，所以限制进入除气系统的放射性物质的量是有利的。

制造玻璃废物时的主要考虑是，要求玻璃废物具有：相当低的浇铸温度(约 1050—1150 C)；在处置状况下具有相当高的耐久性；在玻璃化条件下将放射性成分保持在玻璃中的能力(即：在熔炉中挥发性低且不形成晶态)；所有的废物成分在玻璃中的高溶解度；属单相玻璃并具有相当高的转变温度，以便在处置条件下发生晶体化作用时该玻璃是动力学稳定的。Lutze(1988)详细地讨论了这些题目。

玻璃成形添加剂和废物元素通常不止影响玻璃的一种性能，并且普遍地在某一方面性能得到改进则会以失去另一种性能而予以抵消。表 12-7 总结各种成分对玻璃制造和长期耐久性的影响。没有任何益处，却有一些欠缺的稀土元素，是裂变产物废物流的成分，所以在玻璃中总有它们。虽然粘度较高的熔融物，要求较高的加工温度，由此又导致将放射性元素逸散到气相中去的较大可能性，但却有降低熔融物对熔炉耐火材料的腐蚀能力的优点。这就延长了熔炉的寿命，并将减少需处置的废旧熔炉的数量。由于用过的熔炉，即使已彻底地将废物出尽，也可能含有足够数量的放射性而认为是高放废物，所以熔炉的长寿期是很有裨益的。

• p. 423 •

表 12-7 各种成分对玻璃加工条件和玻璃产品质量的影响(据 Plodinec，1987 数据改编)

成分	优点	缺点
SiO_2	改进耐久性	减少废物溶解性，增加粘度
B_2O_3	改进废物溶解性，降低粘度，延缓脱玻作用	减少耐久性
R_2O	降低粘度，改进废物溶解性	减少耐久性，增强脱玻作用
TiO_2	降低粘度，改进耐久性	减少废物溶解性，增强脱玻作用
RE_2O_3	无	减少废物溶解性，减少耐久性，增强脱玻作用
ZrO_2	改进耐久性	增加粘度

12.3.2 玻璃组成

核废物玻璃的组成取决于需予以处理的废物的组成和用于制造玻璃的添加物的选择。已经提出并试验了许多玻璃组成，近年来受到最大关注的有两种玻璃：法国在 La Hague 使用的玻璃(R7T7)和 DWPF 采用的标准玻璃(SRL165)。表 12-8 给出了这些玻璃的组成。

表 12-8 废物玻璃的组成。R7T7 的组成摘自 Caurel 等(1990);SRL165 的组成摘自 Bibler 和 Bates(1990)和 Plodinec 等(1982):国防废物标准玻璃(DWRG)的组成摘自 Mendel(1984)

组分	R7T7	SRL165	DWRG
SiO_2	45.48	56.6	49.0
Al_2O_3	4.91	10.9	6.58
B_2O_3	14.02	8.24	6.77
Na_2O	9.86	12.0	9.2
CaO	4.04	0.37	1.95
MgO	—	1.07	0.74
Fe_2O_3	2.91	6.49	10.05
NiO	0.74	0.64	2.01
Cr_2O_3	0.51	0.11	0.06
P_2O_5	0.28	0.1	0.2
ZrO_2	2.65	~1	0.94
Li_2O	1.98	5.16	4.85
ZnO	2.50	0.09	0.01
MnO_2	0.7	2.05	3.09
其它裂变产物氧化物	8.55	0.6	0.8
锕系元素氧化物	0.85	0.2	2.6
合计	99.98	105.62[a]	98.85

a 总量数据偏高主要是由于 Bibler 和 Bates(1990)的总量数据偏高(103.7)。此外,有些在 SRL165 玻璃中存在的成分 Bibler 和 Bates 未给出它们的数据。而本表数据包含了这些成分的数据,但又未因此而重新计算 Bibler 和 Bates 的数据,因此总量数据又增加了 1.9。

法国工艺牵涉到商业核电站的废物。将乏燃料从包壳壳体内浸沥出,并分离出铀和钚供重新使用。将废物以酸性溶液贮存以备加工玻璃。Savannah River 工艺连同包壳一起溶解铝包壳燃料元件。提取过铀、钚和其他有用产品后的废液,以氢氧化钠中和,并以淤渣和上清液并存的混和物形成贮存。因贮存的废物的变化,Savannah River DWPF 玻璃的铝和铁含量范围很宽。表 12-8 给出的 SRL165 的例子属中铁、高铝的情况。用于国防高放废物浸沥机制研究项目之玻璃的组成——研究结果参见 Mendel(1984)的资料,此组成代表高铁和中铝的情况。在表 12-8 中标有 DWRG 的纵行内给出了这种玻璃的组成。

• p. 424 •

玻璃成分可归类为:网络成形剂,用于增强玻璃的耐久性;网络调整剂,因其分裂玻璃网络,故将减少玻璃的耐久性;中间物种,它们对玻璃的性能既没有大的正面效应也没有大的负面效应(Feng 和 Barkatt,1988)。铝和锆,作为网络成形剂,增强耐久性;而碱金属是网络调整剂,减少耐久性。硼作为一种优良的网络成形剂是一个特例,当硼是熔融的碱金属硅酸盐中的一种成分时,它将降低其粘度和耐久性。Feng 和 Barkatt(1988)解释说是由非碱金属离子的存在使得由四面体到三角形平面的价键配位发生差异所造成。Bunker 等(1990)的 NMR 研究指出,在废物玻璃中硼应以四面体存在。因此,必须找到硼对硼硅酸盐玻璃耐久性影响的另一种解释。网络成形剂和调整剂对玻璃的贡献在于导致不同的

玻璃形成热。因结构效应而改变的玻璃的总的形成热，已为 Feng 和 Barkatt(1988)用来开发一种玻璃耐久性和玻璃熔融体粘度随组成而变的模型。

业已表明组成对玻璃在水的浸蚀下的耐久性的影响是极大的。Jantzen 和 Plodinec (1984)已经采用玻璃成分的水合自由能作为玻璃耐久性的一种尺度而开发了一种模型，该模型基于 Panl(1977)早期的研究工作。水合自由能越正，玻璃就越耐久。图 12-5 表示的是用标准试验程序以硅向浸沥液中的释放量对范围广泛的玻璃之水合自由能作图。由图可见，其相关性虽不是十分完善但却是很不错的。如所预期的，仅由网络成形剂硅组成的纯二氧化硅玻璃是最耐久的玻璃。

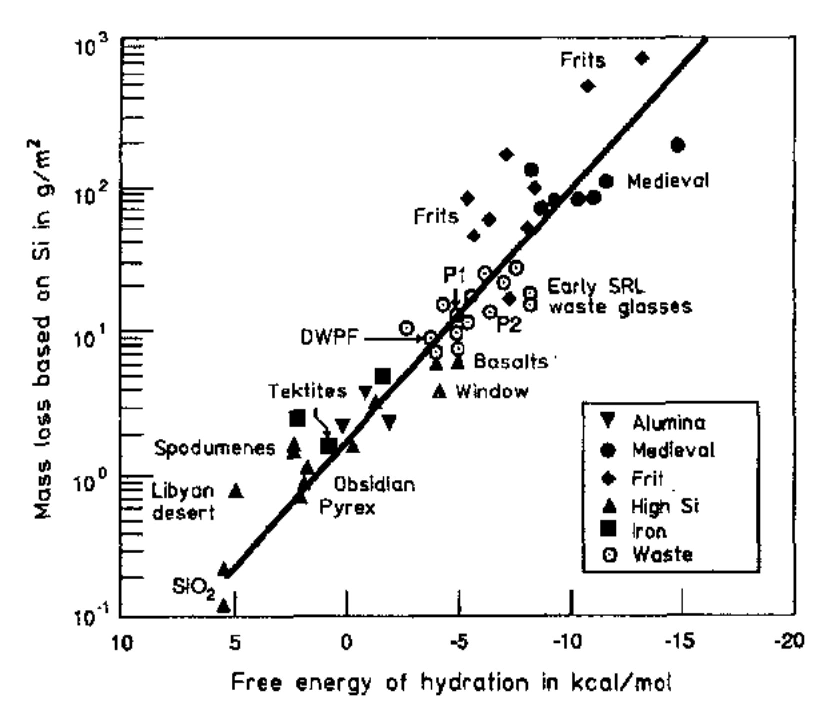


图 12-5　通过硅的释放比较各种玻璃的水合自由能和降解速率(数据摘自 Plodinec，1987)

将数量达 10mol%的氧化钙添加到 Na_2O-SiO_2 玻璃中，所得玻璃之碱浸速率和硅网络溶解速率均发生减少，从而显著地改进了玻璃的性能(Paul，1977；Hench，1977)。这种改进应归功于钙对蚀变玻璃表面上的富硅表面蚀变膜有稳定的能力，从而形成一个防止进一步降解的屏障(Hench，1977)。

· p. 125 ·

Feng 和 Barkatt(1988)及 Jantzen 和 Plodinec(1984)的模型可用来比较 R7T7 和 SRL165 玻璃组成。这种比较方式比简单的元素对元素的比较更有意义，由于比较的是整个玻璃的耐久性，因而很有意义。法国玻璃比 SRL 玻璃含有较少的网络成形剂，SRL 玻璃含有较高重量百分数的氧化锂——网络调整剂。由于玻璃成分变化对玻璃网络的影响依赖于玻璃网络的破裂，故在耐久性模型里采用元素的摩尔百分数。氧化锂的较低的分子量意味着，对于给定的重量百分数，氧化锂比氧化钠对耐久性的降低有更大的影响。法国玻璃含有 4wt%的氧化钙，预期这将会增加法国玻璃的耐久性。尽管在高温下，硼以类似于网络调整剂的方式对玻璃的粘度发生影响。但在较低的温度下，仍期望硼的和耐久性试验

有关的行为能象中间核种一样(Feng 和 Barkatt,1988)。因此,虽然两种玻璃的组成明显不同,但其耐久性却可以没有大的差别。在随后的章节里将对此进行详细的考查。

12.3.3 玻璃蚀变

在任何状态下玻璃都是热力学不稳定的,它是一种亚稳材料,其耐久性由不同的降解过程的动力学所控制。玻璃作为一种有用的工业材料,已导致研究试验方法来评价其相对耐久性。大多数重要的家用玻璃是碱金属-硅酸盐或钠钙硅酸盐玻璃。70 年代,先进的表面分析设备的研制,导致迅速地推进了对发生在这些相对简单的玻璃上的蚀变过程的理解(Paul,1977;Hench,1977;Doremus,1975)。

玻璃这种材料,只要一暴露到,即使是实验室空气所含水平的湿气中,将会发生紧挨玻璃表面的碱金属离子由玻璃内向玻璃表面迁移而留下一个碱金属欠缺的区域。如果玻璃在 pH 值小于 9 左右的水溶液中进行蚀变,则对于耐久性能相当好的玻璃来说,其腐蚀首先是通过碱金属离子扩散出玻璃表面及氢或水合氢离子扩散进入玻璃表面区域的对流扩散进行的。此反应可用通式表示如下:

$$\equiv Si-OR+H_3O^+ (或 H^+) \rightleftharpoons \equiv Si-OH+R^++H_2O \qquad (12\text{-}1)$$

在碱溶液中,硅酸盐网络的破裂可通过硅氧键的破裂而发生:

$$\equiv Si-O-Si\equiv +OH^- \rightleftharpoons \equiv Si-OH+\equiv Si-O^- \qquad (12\text{-}2)$$

机制(12-2)在碱浸过程中成为占主导地位的机制时的 pH 值,由玻璃的其它成分所决定。(Paul,1977)。在反应(12-2)中形成的未成键桥的氧原子可进一步与水反应生成氢氧根离子,结果形成一种催化型的反应过程:

$$\equiv Si-O^-+H_2O \rightleftharpoons \equiv Si-OH+OH \qquad (12\text{-}3)$$

• p. 426 •

业已证明反应(12-1)的速率取决于时间的平方根,这与扩散控制过程相一致(Hench,1977;Paul,1977)。网络溶解过程与暴露时间呈线性依赖关系,这与界面反应控制速率论相一致(Hench,1977)。可能影响任一反应速率的参数包括:样品表面积与溶液体积之比、溶液的组成、蚀变过程的温度和玻璃的组成。所有这些参数随着反应过程的进展,可能又会影响到与玻璃接触的溶液的 pH 值及由于蚀变而在玻璃表面上形成的表面层的性质。是因为高的比表面对体积比,还是因为玻璃的内在的化学性质,所形成的高 pH 条件将使基体溶解比碱浸更占优势。在条件有利于表面层的发展,特别是 pH 值低于 9 时,碱浸将优先于基体溶解,并可能导致"保护"层的形成(Hench,1977)。

Smets 和 Lemmen(1983)提出不同的看法,认为玻璃的水解可用分子水的扩散作为速率限制步骤来模拟:

$$\equiv SiO^- Na^+ + H_2O \rightleftharpoons \equiv SiOH + Na^+ OH^- \qquad (12\text{-}4)$$

这一机理将导致氢与钠的一对一的交换,如果所形成的 Na^+和 OH^-都进入液相的话。这一机理同时亦适用于水蒸气对玻璃的浸蚀。如果分子水同时也滞留在玻璃的蚀变层中的话,则氢/钠交换比将大于 1。

核废物玻璃远比钠钙硅酸盐玻璃复杂。许多废物成分可形成氢氧化物,这些氢氧化物在水中仅有有限的溶解度,会在腐蚀中的玻璃表面上作为第二相沉积下来。欲区分浸蚀层里的物质是滞留下来的,还是从溶液中沉积下来的,常常是困难的。这使得欲阐明玻璃蚀

变反应机理的企图复杂化了。下一节，我们将考察用核废物玻璃进行溶解研究所获得的某些试验结果和有关在这些玻璃上形成蚀变层的研究。如有可能，上述结果将会有助于更充分地建立起较简单的苏打-石灰-硅酸盐类体系的蚀变理论。再后的段落将讨论规范核废物玻璃在相关的地质处置状况下的长期行为的打算。

12.3.3.1 *玻璃的溶解研究*

核废物玻璃的溶解研究，通常采用模拟玻璃而不用含有真实的裂变产物和锕系元素的玻璃。核废物是用非放形式的相同化学元素或用在玻璃结构中具有相似行为的化学元素来模拟的。采用模拟玻璃比采用真实放射性玻璃可做更广泛的试验。然而这需要证实，全放射性玻璃将不会遵循不同的降解机理，或由于掺合了放射性成分而导致不同的蚀变速率。

· p. 427 ·

在玻璃溶解研究方面获得了两种通用型的资料：(1)每种玻璃成分释放到液相的量；(2)在玻璃表面形成的蚀变层的性质。最有用的玻璃蚀变研究是，那些将两种类型的数据皆以玻璃暴露于液相的持续时间的函数形式给出的研究。本书我们将考查某些最近的研究的结果，重点为 R7T7 和 SRL165 玻璃。对于在盐水或氯化钠溶液里进行的蚀变将仅限于概略地讨论其反应机理。本文所牵涉到的研究资料的参考文献及每章终了时的总的参考文献，将会引导读者去了解有关的早期的大部分工作，及在盐水溶液中进行的研究工作。

当废物玻璃样与水接触时，碱金属元素向溶液的释放呈现出一种类似于钠钙硅酸盐玻璃中见到的模式。然而，Dran 等(1989)进行的比较研究表明，在简单玻璃和 R7T7 废物玻璃的蚀变性能之间有着重要的差别。特别是，他们发现：钠钙硅酸盐玻璃的钠损失曲线，在 200℃时是线性的，而 R7T7 玻璃的钠损失曲线却是“S”形的。废物玻璃的蚀变层厚度是简单玻璃蚀变层厚度的 10 倍；并且水合水更牢固地结合于简单玻璃中。Dran 等(1989)认为层厚的差异是由于核废物玻璃中网络成形硅的含量较低造成的。氯化钠溶液中的研究表明，水的渗透机理已从低温下的碱-H^+对流扩散，变为高温下的无须碱交换的过程。

许多研究者已经研究了玻璃元素向溶液中释放的随时间而变的速率。他们一直在探讨释放速率是与时间成比例(即线性动力学)还是与时间的平方根成比例(抛物线动力学)。强调时间依赖关系的原因是，如此可深入理解反应机理。Lanza 等(1988)用含硅 210ppm 的去离子水，研究了含高硼(15%)和高钠(18.5%)的模拟核废物玻璃中钠的释放和氢的渗透。他们发现在 50℃和 80℃下、浸沥 28 天，钠的溶失与 $t^{1/2}$(时间的平方根)成比例，这表明，在他们的研究中扩散是浸沥速率的限制过程。然而，在较高的温度下，在失钠轴上的正的截距，喻示了最初的溶失速率可能与某些其他决定因素有关。在 50℃，浸沥 7 天后，形成的表面层有 2μm 厚，与玻璃相比该表面层的硅含量有所提高，且所含的氢与失去的钠的比值约为 1，这有利于氢离子反应机制说，而不利于水合氢离子作为交换离子说。分子水扩散渗入玻璃，随即氢氧化钠溶入液相也与这一数据相一致。Lanza 等(1988)指出，该玻璃在去离子水中的溶解短期内呈线性动力学，这喻示了基体的直接溶解；随后在较长时间内呈现抛物线动力学，这表明，在玻璃上形成的蚀变层可能限制了腐蚀物种向蚀变层与未蚀变层之间的界面传输的速率。

Banba 等(1990)研究了一种硼含量极高(18.6%),钠含量中等(11.3%)的玻璃,发现在 90℃长达 91 天的去离子水试验中,玻璃面上形成的蚀变层厚度随时间成线性关系增加,然而在其后的 273 天试验中却维持不变。以硼在溶液中的溶失量计算所得之层厚与实测的层厚数值相同。最终的层厚为 60μm。虽然层厚在 91 天之后并不增加,但在凝胶层和玻璃之间的界面上仍可发现玻璃受蚀的证据,受蚀以渗入玻璃的凹坑形式出现。

Oh 和 Oversby(1991)研究了 SRL165 玻璃在去离子水中及硅酸钠-碳酸氢盐溶液中的溶解。他们发现了线性溶解动态关系,其间碱金属和硼的初始溶解速率,即使是在硅酸盐溶液里也是相当高的,随后的溶解与时间之间呈现较缓的线性关系。图 12-6 标明了他们从用锯切割的样品及浇铸表面抛光样品测得的锂和硼的溶失量数据。在硅溶液中 91 天所形成的蚀变层厚度为 1μm,而在去离子水中形成的层厚为 4μm。这些蚀变层厚度远比 Lanza 等(1988)和 Banba 等(1990)发现的厚度要薄得多。Petit 等(1990)和 Bourcier (1991)业已指出,当表面反应速率高时反应层的厚度较薄。他们指出水在玻璃中的扩散活化能比蚀变层表面溶解反应的活化能要大,故在较高的温度下优先形成较厚的水合层。因而,在 SRL165 玻璃上的薄反应层喻示,在 90℃,蚀变层的溶解速率——蚀变层一旦形成就开始溶解,其溶解速率仅稍小于碱扩散的速率。预期在较低的温度下蚀变层较薄,在较高的温度下蚀变层则应较厚。

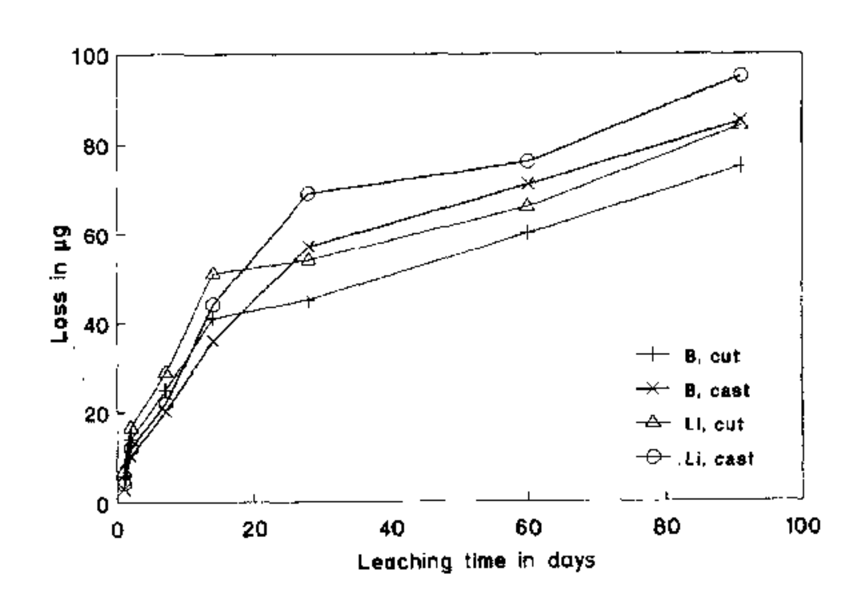


图 12-6 基于锯切割的柱状体及浇铸样的硼和锂释放而得到的 SRL165 玻璃的降解速率(以摘自 Oh 和 Oversby,1991 的数据作图)硼、锂溶失量为 1g 玻璃中的溶失量

上面讨论的三个例子,使探求一种基于溶液释放或蚀变层生长数据随时间而变的,简单反应机理的困难变得更显著。在废物玻璃溶解期间,基体溶解和碱-氢交换这两个过程都会发生。基体溶解速率与时间呈线性关系,而碱-氢交换速率预期由扩散所控制,并与时间的平方根成比例,由于两个过程同时发生,故可溶性元素向溶液的释放与两个过程都有关。图 12-7 揭示玻璃上蚀变层的连续形成及蚀变过程的竞争情况。Lanza 等(1988)业已

揭示，钠可以掺合进入硅酸铝蚀变层，因此钠可通过其后这些蚀变层的溶解而释放出来。

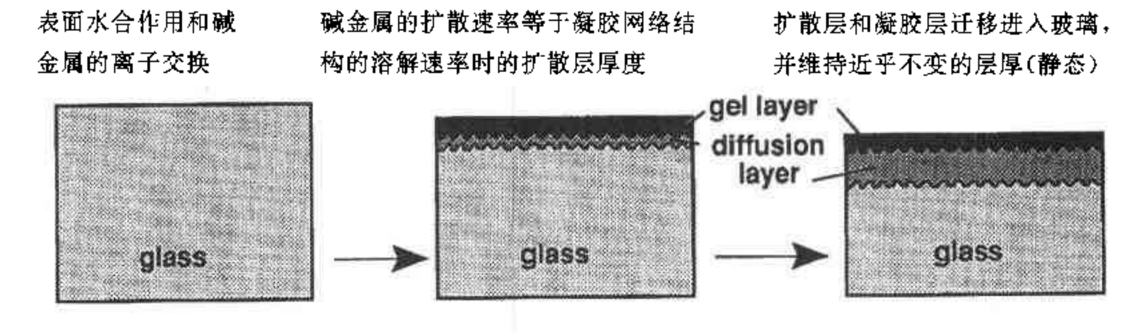


图 12-7 玻璃降解过程示意图(Bourcier，1991)

· p. 429 ·

由于扩散和基体溶解的相对速率是由玻璃的组成所决定，且扩散和基体溶解又随温度而变化，所以玻璃溶解数据的解释进一步复杂化了。R7T7 玻璃蚀变与温度的关系的研究，可由在 100℃和 250℃的温度区间内，从玻璃内向外释放硅的激活能为 24kJ/mol 得到解释(Vernaz 等，1988)。先前的研究业已表明，25—70℃之间激活能为 60kJ/mol，70—120℃之间激活能为 25kJ/mol。Vernaz 等(1988)解释说，较低的激活能适于用来解释玻璃的水合作用速率(抛物线关系)，而较高的激活能则适于用来解释玻璃的溶解(线性关系)。如果此说正确，那么，随着温度的增加，溶解速率将比水合作用速率增加得快，所以在玻璃上形成的蚀变层的厚度将随温度的增加而减少。蚀变 28 天后测得的玻璃蚀变层厚：100℃时为 1.5μm；250℃时为 30μm。这一结果与根据该两过程的活化能预测的结果却不一致。

对于 Vernaz 等(1988)发现的低激活能和较早的高温研究有另一种解释：因溶液介质中元素的活性而降低了玻璃的表观溶解速率。当溶液浓度由于玻璃的溶解而增加时，玻璃的溶解速率反而减少。然而，Vernaz 争辩说他们的试验未受饱和效应的影响，近期的 Soxhlet 溶解研究，该研究中溶解是通过再冷凝蒸汽完成的，给出的 R7T7 玻璃溶解激活能为 59kJ/mol(Delage 和 Dussossoy，1991)。这一数值与作为速率控制步骤的表面反应机理相一致。

Caurel 等(1990)在他们对 R7T7 玻璃研究中发现，不管是在去离子水中或是在低离子强度的花岗岩地下水中进行试验，所产生的反应层厚度均相差无几，150℃一年后的厚度为 18—20μm。反应层由富含钙、硅、铝和重金属的，Caurel 等称为“凝胶”层的无定形内层区和绿土外层区所组成。在更高的温度下(250℃)，他们发现玻璃的大部分蚀变产物都保留在蚀变层中。在长期试验中，他们发现了可分辨的第二相：方沸石、泡沸石、硅酸钙，一种未知的含硼的物种，以及绿土。两种温度下，凝胶层中硅含量皆随时间增加而增加。凝胶中铝/硅比，150℃时比玻璃中的低，但 250℃时比玻璃中的高。

· p. 430 ·

Petit 等(1989)研究了在玻璃蚀变层中形成的第二相的性质。他们认为作为氢氧化物或含水硅酸盐重金属元素在玻璃蚀变层中的滞留状态，当碱浸速率超越了基体溶解速率时，则可能取决于玻璃溶解是有选择性的，还是非选择性的。

Zoitos 等(1989)等讨论了 SRL165 玻璃实验现场和实验室的试验结果。埋在瑞典

Stripa 矿的玻璃样品，在 90℃的地下水中蚀变 24 个月后，获得的蚀变层厚度为 0.6μm；而在实验室的岩石杯中，在同样温度及组成相似的水中蚀变 6 个月，得到的蚀变层厚度约为 5μm。在现场和实验室条件下试验 1—3 个月的样品，其蚀变层厚度彼此相似。在蚀变 6 个月的实验室样品上形成的较厚的蚀变层是预期的贮存性能的表示呢，还是由于某些实验条件的影响，目前尚不清楚。[注释：Oh 和 Oversby(1991)在硅酸盐溶液中试验 SRL165 玻璃时，在 90℃下蚀变 91 天后形成的蚀变层厚度约为 1μm。]用表面分析法检查蚀变层，其化学组成变化平稳。这一结果与用去离子水浸蚀玻璃所获得的结果相反。Biwer 等(1990)在他们的以去离子水浸蚀 SRL165 玻璃的研究中发现了很复杂的蚀变层结构。Oh 和 Oversby(1991)业已表明，以去离子水试验玻璃时，在初始阶段发生的迅速溶解，可能对所形成的蚀变层的结构状态有很大的影响。由于所有的天然处置条件，除盐层中的条件以外，其地下水中均含有硅，故宁愿在适度含硅的水溶液中试验玻璃，以避免由于去离子水接触玻璃的初始冲击而引发的人为产物。

Aines 等(1987)用红外光谱研究了在几种废物玻璃上形成的反应层。他们发现，在反应层里水的存在形态，对于不同的玻璃是不同的。SRL165 玻璃，在反应层中的水仅以羟基存在，没有分子水的迹象。他们同时表明，在用水作润滑剂磨光样品时所产生的表面反应层，可达用 90℃的水浸蚀同样样品两周所得到的反应层厚度的 50%。所以，为了保证实验中的检测结果不为样品制备过程中的加工操作所干扰，就需仔细制备样品。

· p. 431 ·

Knauss 等(1990)已经测定了，为 SRL165 玻璃设计的一种结构模型，即，简单的钠硼铝钙硅玻璃，在溶解产物低浓度条件下的初始溶解速率。这一参数将用于下一节讨论的玻璃长期性能研究的某些模型。他们在缓冲液中进行试验，以保证 pH 恒定不变。在 25℃pH 近中性时，初始溶解速率最小；当 pH 值偏酸或偏碱时，溶解速率呈线性增加。pH 值低时，玻璃上形成表面层；而 pH 值在碱性区时，按化学计量溶解，且不形成表面层。所得到的溶解激活能为 20kcal/mol(84kJ/mol)，由表面反应机理所左右。采用这种简化了的玻璃测得的激活能和速率常数，他们得以能再现 SRL165 玻璃的溶解速率，SRL165 是 Bourcier 等(1990)于 150℃模拟溶解时所使用的玻璃。

Veal 等(1980)用 X 射线光电子能谱测量法(XPS)，检查了由于阳离子取代和溶解所造成的玻璃结构的更迭。他们指出，钙在玻璃里的结构行为象钠，在两个硅原子之间占据一个位置并打破网络结构。将简单的钠-硅玻璃及钠-钙-硅玻璃暴露到潮湿的空气中导致了氢氧化钠在玻璃表面上的累积，与 Smets 和 Lommen(1983)提出的蚀变机理一致。对同时含有+4 和+6 价氧化态铀的玻璃的研究表明：与铀原先的价态无关，铀皆以+6 价从玻璃中转移出去。在玻璃蚀变层中也找到了铀沉积的证明。

Greaves(1990)已采用扩展的 X 射线吸收精细结构研究了铁和铀在蚀变过的玻璃中的行为。这种方法在分析时无须抽真空，所以能较好地保护水合蚀变层的状态。已用一种适于玻璃的改进的无序网络模型解释了测试结果，在玻璃中非硅原子具有很明确的局部结构，并且在玻璃的网络结构中占据着渗透通道。在玻璃中，Fe^{3+}为四面配位体；然而，在浸沥期间 Fe^{3+}向玻璃表面迁移并变成八面配位体。掠射角 X 射线分析表明，铁是以硅酸铁沉淀在玻璃表面上的。对未蚀变过的玻璃的研究，阐明了铁在玻璃中的居中行为的原因；它具有与网络成形剂相类似的配位，但在网络中的迁移却相似于网络调整剂(似乎硼

在废物玻璃中的行为亦可有相似的解释)。对含铀玻璃的研究表明,铀与玻璃中的钠是密切相关的,其键距与铀酸钠中铀与钠的键距相似。当从玻璃中除去钠时,铀亦被水合并在原地作为含水氧化物沉积下来。当用水来磨光样品时,也发现了水进入玻璃的证据。

• p. 432 •

Petit 等(1990)已经对两种天然玻璃和 R7T7 废物玻璃及几种矿物进行了广泛的研究。他们指出,对于这几种材料来说,其碱-氢交换过程和网络溶解过程是同时发生的。但是每一过程的速率却都随温度和溶液组成不同而变化。用乙二醇代水作润滑剂磨光样品,以避免制样期间引入的水合作用。在 60℃的去离子水中浸沥 13 小时后,在废物玻璃上形成了 70nm 厚的水合缺碱层,并有铁和稀土元素积累在近表面处;然而,对于玄武岩和流纹岩玻璃来说,在其表面上只显示了轻微的水合作用并且未发生碱的欠缺。在 120℃的去离子水中,玄武岩和废物玻璃的表面上显示了碱的欠缺,以及水的透入和铁及稀土元素的积累;而流纹岩仅仅显示有水合作用。根据卢瑟福背散射研究发现,在玄武岩玻璃表面上的铁和钛是以氢氧化物(50nm 厚)存在的;而在废物玻璃表面上有一种由铁、稀土元素、锆和铀组成的厚约 190nm 的氢氧化物沉积层。水透入的深度,玄武岩为 100nm,流纹岩为 250nm,废物玻璃则超过 600nm。200℃时,由于氢的取代,所有的玻璃都表现了碱的欠缺,透入深度大于 600nm 的可测范围。废物玻璃的钠分布图呈现了深达 2μm 的钠贫化区,据说与水合深度相同。在相同的条件下以氯化钠溶液浸沥这些玻璃,显示了低得多的反应程度。200℃时,废物玻璃在氯化钠溶液里形成的蚀变层厚度为 400nm,表明在氯化钠中的蚀变速率比在去离子水中的蚀变速率慢 5 倍。

虽然 Petit 等(1990)参照了早期的有关正长石在较高温度下的溶解遵循离子交换机理的工作,但他们研究的硅酸盐矿物在温度达到 100℃时仍维持不变的溶解。当用重金属离子轰击矿物的方法引起结构破坏时,一旦达到临界剂量,其溶解性能就变得相似于玻璃。这一剂量小于形成完全的糊状物所需的剂量。对于在玻璃、硅酸盐矿物和受损的矿物的溶解行为之间的差异,他们认为是由于在玻璃和照射过的材料里的相对较弱的 SiO 阳离子键。这些材料比硅酸盐矿物有更开放的结构,允许水更迅速地渗入以及阳离子更迅速地扩散。

Casey 等(1990)为了阐明石英溶解的反应机理,业已将分子轨道计算结果与在重水和普通水中实验的结果进行了对比。在重水中的反应速率比在普通水中的反应速率低 15%。分子轨道计算假设速率限制步骤是拆开 H—O 键或 D—O 键,并预期速率将降低 3/4。他们得出结论,石英溶解的反应机理不是由拆开 H—O 键或 D—O 键的速率所控制的,并且氢可能是在反应初期输入网络的。早期对矿物和玻璃的研究(Casey 等引用的文献,1990)显示了同样小的同位素速率常数漂移,意味着这些反应也不为水分子的键断裂速率所限制。

在日本、瑞士、瑞典合作的 JSS 计划中考察了模拟废物玻璃 R7T7 和组成相似的放射性玻璃的行为(Werme 等,1990)。他们发现用于研究的两种模拟玻璃,在向溶液的释放方面有两倍的差异;而放射性玻璃的释放比耐久性最差的模拟玻璃的释放至多高出两倍。因而,当将放射 R7T7 玻璃与模拟玻璃比较时,未发现在溶解速率或溶解量方面有明显的增加。

Bibler 等(1984)比较了放射性 SRL165 玻璃与模拟玻璃的浸沥行为。对于在置于聚四

氟乙烯容器中的岩石反应器中进行的试验，未观察到两种玻璃的行为有什么明显的差别，即使这些玻璃在非放射性成分上有着本质的差别。不用岩石反应器直接在聚四氟乙烯容器中浸沥玻璃结果表明，玻璃的放射性造成了聚四氟乙烯的降解，将氟化氢释放到溶液中。这种情况造成放射性玻璃的浸沥速率相对于模拟玻璃增加了约两倍。

• p. 433 •

Ebert (1990)已考察了模拟的含有铀和锕系元素镎和钚的SRL165玻璃(SRL A)的溶解情况。他的结果可与Ebert等(1987)用含铀不含锕系元素的对比模拟玻璃(SRL U)试验所得结果进行比较。因为这两种玻璃的成分除锕系元素外，其余所有的元素都一样，这样在性能上的任何差别只能归结于在SRL A玻璃中有锕系元素存在。在稀凝灰质地下水(J-13)中浸沥181天后，SRL A玻璃之硅和锂的正常释放量同为$6g/m^2$；硼的正常释放量则为$4g/m^2$。SRL U玻璃在经过差不多的浸沥时间后，锂和硼的正常释放为$6g/m^2$，硅的正常释放为$3g/m^2$。显然，锕系元素的存在不能明显增加溶解速率。用二次离子质谱法(SIMS)检查了在含锕系元素的玻璃上形成的反应层。在90℃反应278天后，钠、锂和硼的贫化限制在玻璃外表面的1.5μm的区域内。以锂向溶液的释放为依据计算理论贫化层厚度，预期应为2.5—3μm，表明1—1.5μm的蚀变层已经溶去。

Ebert等(1987)研究了γ照射对SRL165玻璃(SRL U)的溶解的影响。他们采用的剂量率为0、1×10^3、1×10^4和2×10^5R/hr，在90℃的J-13水中试验了SRL U玻璃。辐射在水相中产生了硝酸导致pH下降；然而，玻璃之溶解提高了pH，因而两种影响相互抵消。他们未发现由照射引起的元素向液相释放方面的明显差别。

Bates等(1988)考察了γ照射对一对以PNL76-68组成为基础的玻璃之溶解的影响。这种玻璃被设计用于商业电站燃料后处理的酸性Purex核废物的玻璃化。他们未以铀作为唯一的锕系元素的玻璃和以铀、镎及钚作为锕系元素的玻璃的性质有明显的差异。γ照射在试验中能够造成明显差异的唯一影响，是在辐照场内形成较低的pH增加了锕系元素的溶解度。因而，虽然在辐照场内玻璃的降解速率未变，然而，在较高的照射剂量下液相中铀、镎和钚的含量却有增加。他们同时也发现了玻璃表面蚀变层组成的差异。

12.3.3.2 玻璃模拟

进行玻璃模拟可能有几方面的目的：预测制造期间玻璃的性能；预测不同的玻璃在一系列固定条件下的相对性能；预测贮存处置状态下玻璃的长期性能。为其中一个目的而研制的模拟样品，在应用于另一个目的时，可能不是特别有用的。这不意味着我们应该完全放弃这种模拟；而是提醒我们，这种样品仅能用于它能成功地预测某种性能的场合。

• p. 434 •

Paul(1977)提出，玻璃的相对耐久性可根据玻璃中的结构成分的水合自由能来预测。Jantzen和Plodinec(1984)拓宽并修正了这一方法，用来测定范围广泛的简单玻璃或复杂玻璃的相对稳定性。水合自由能模型假定玻璃蚀变的驱动力可以表示为组成玻璃之诸成分的贡献的总和。事实上，这种假设是假定玻璃中各成分的行为不受玻璃中含有的其他成分的影响，并且玻璃的行为如同一种由玻璃各成分构成的理想的固溶体。应用该模型需要每种成分的水合产物的知识，以便确定水合自由能。本文前一节的讨论表明，择定在玻璃蚀变期间形成的确切的水合产物物种是远非轻而易举的事情。对于这种模型，以及其他基

于第二相的热力学性质的任何模型来说，需要选定物种是一种限制。在玻璃中铝和铁的作用提出了特殊的问题，由于它们在玻璃网络中的作用将随这些元素彼此之间的比例及碱性的变化而改变。Petit 等(1990)指出，水合模型自由能在预测玄武岩和废物玻璃的相对稳定性时发生的错误，是由于把硼，以及铁和铝作为结构单元时的困难。

水合自由能模型能在以标准试验测得的玻璃耐久性与水合能之间建立起良好对应关系(参阅图 12-5)。因此，这种模型在确定耐久性较好的玻璃组成时是很有用的。为了用这种模型来预测在处置条件下的玻璃的长期性能，你必须掌握在相似条件下，其组成同于废物玻璃的两种玻璃的长期性能的资料。实际上，这是很难做到的。

Feng 和 Barkatt(1988)建议采用一种基于玻璃形成自由能而不是水合能的模型。这种模型，当予以改进以便考虑元素在玻璃结构中的作用时，给出的玻璃粘度的计算值与测量值的关联性极好。Ellison 和 Navrotsky(1990)考查了与 Savannah River 废物玻璃具有相似成分的玻璃的混合热焓，他们得出结论说，在 SRL 玻璃中无论是镧系元素或者是高价阳离子的变化都不会引起明显的混合热。因而，可期望该玻璃的行为恰如其各成分的一种机械混合物。这种说法解释了 Feng 和 Barkatt 模型根据形成自由能以成分为函数预测粘度时的成功。

Feng 和 Barkatt(1988)同时亦用他们的模型去预测玻璃的相对耐久性。不幸的是，该模型较水合模型在耐久性关联方面的改进并不大。这或许是因为不同组成的玻璃在蚀变期间会形成不同的第二相。水合自由能模型或者生成热模型都不能说明由不同的相集合引起的蚀变反应驱动力的差异。

· p. 435 ·

Grambow(1987)已经改建了一个模型，用于作为玻璃原料用的硅酸盐矿物的溶解。该矿物溶解模型，利用过渡状态活化络合物在固相表面的形成和分解，作为反应速率的限制步骤。对于矿物而言，在有水的反应条件下可能是热力学稳定的，可预测已溶解的物种在与反应过的表面之间处于平衡时的有限溶解度。当达到溶解限度时，进一步的溶解或蚀变将会停止。过渡态模型预测随液相中物种浓度水平而变化的反应速率，反应开始时溶解速率较高，而当液相为试验用矿物的成分饱和时，溶解速率降为零。

将过渡态理论应用于玻璃的溶解，有一定的问题，因为不能认为玻璃是具有有限的溶解度极限的热力学上的稳定相体。尽管如此，Grambow(1987)还是用这种理论开发了一种玻璃溶解模型。他依据这一事实，即，只要核废物玻璃之诸成分中的任一成分在溶液里没有超过其溶解度，核废物玻璃就会持续地溶解的事实，推断在玻璃表面上可能存在有共同的表面络合物，且这种络合物的解吸则是控制玻璃的溶解速率的因素。对于这样一个不存在真正的平衡的体系来说，“饱和”被定义为络合物的解吸速率等于络合物的形成速率时的状态。因为溶液中二氧化硅的浓度业已被揭示对于玻璃中的易溶元素的释放速率有主要的影响，所以他下结论说，硅酸就是那种共同的络合物，其解吸速率控制玻璃的降解。硅酸的解吸是在 Grambow 的模型里考虑的唯一的不可逆反应。

在 Grambow 的模型(1987)里的玻璃相被假定是一种已知稳定性的多种矿物的机械混合物。这就允许将每种成分的溶液饱和指数的标准热力学处理，作为离子活度积与溶解平衡常数的比率。他假定，对于每一种液相物种都有一相对应的玻璃表面物种并存着，由此建立起了溶液的平衡。溶解进行时，液相物种浓度变化，而玻璃表面物种的浓度则保持

不变。在热力学过程中，单一固体的活性通常取作 1；然而，Grambow(1987)假设，在反应区里固相的活性取决于二氧化硅网络的交联密度，交联密度与表面区域的硅烷醇(SiOH)基团的活性成反比。一旦水渗透进入玻璃并建立起了反应带，则元素的迁移率和向液相的释放将由该元素的溶解反应自由能所决定。玻璃中元素的结构位置的状况与该元素的浸出速率无关。

Grambow(1987)指出，他的模型假定硅酸一旦从玻璃中释放出来，就不会参与其他反应。其他的玻璃成分作为水合硅酸盐沉淀——在许多试验研究中都可发现这种沉淀，在本模型中将不予考虑。本模型的另一个未以理论加以说明的特性是包含了最终的反应速率。由于玻璃在水溶液中是热力学上不稳定的，并且即使二氧化硅的稳定浓度达到以后仍会继续反应，故这种最终速率的需要是能理解的。现在这种模型在理智上不能令人满意的状况是最终的溶解速率不能确确实实地给出，而是通过实验数据的拟合来决定的。由于该模型不能证明其拟合的最终溶解速率是真实的最终速率而非中间速率，又因中间速率在反应过程中可能有增有减，故需要实验测定最终反应速率，从而限制了该模型的应用。

Bourcier 等(1990)根据过渡态理论也设计了一种玻璃溶解模型。玻璃降解过程被看作是，碱通过玻璃扩散到凝胶-玻璃界面的速率与凝胶-溶液接触时硅酸盐网络破碎速率之间的一种平衡。稳态时，两种过程的速率相同，所以总的反应速率可由其中任一过程进行计算。他们的模型有几个重要方面不同于 Grambow 的模型。他们假定玻璃的溶解是由玻璃表面上形成的凝胶层的溶解速率所控制，并且凝胶层中的所有的成分均会影响溶解速率。凝胶层的可溶性产物被视为无定形的或水合组分的理想的固溶体。溶解亲合力可根据最终物相成分的可溶性产物来计算。Grambow(1987)设想在决定反应速率方面二氧化硅是反应层中唯一重要的成分。

Bourcier 等(1990)用他们的模型计算了于 150℃溶解 SRL165 玻璃的反应进程，并将计算结果与实验数据进行了对比。通过假定凝胶层是由无定形二氧化硅、无定形氢氧化铁、羟钙石、水铝矿和水镁石所组成的，计算了溶解亲和力。选择上述成分以期准确地描述无序状态的凝胶层。因为尚未测得低浓度下玻璃溶解的正向反应的速率，所以他们用这一速率作为一种拟合参数。其后由 Knauss 等(1990)测定的速率能很好地与拟合过程假定的速率相一致，表明该程序不会明显影响溶解过程的模型化。该模型计算的结果，对于硼向液相的释放，以及锂、铝和硅释放的正确形式等一致性很好，但在释放的绝对量方面稍有差别。通过利用凝胶层内的第二相来控制溶解亲合力项，可以预测玻璃长期降解的有限而固定的溶解速率。这一点与 Grambow(1987)模型有矛盾，在 Grambow 的模型里，由于玻璃被视为连续溶解，即使溶液浓度达到稳态以后亦然，所以 Grambow 将最终的溶解速率作为一种特定的限制条件加入其模型。Bourcier 等指出，他们的模型，通过引入一种更好的表面反应层的热力学特性表述，并考虑全部在实验中形成且已观察到的第二相，同时采用在短期试验中测定的玻璃溶解正向反应速率等，可望得到较大的改进。

12.4 陶瓷废物类型

陶瓷废物的类型是很重要的，因为它们在外界环境条件范围下可以是热力学稳定的。这提供了使废物类型的稳定范围与地质贮存环境相匹配的可能性，从而形成某种条件使

该废物类型的溶解缺乏热力学驱动力。虽然陶瓷在其热力学稳定范围内将不发生净溶解，然而这并不意味着放射性废物成分的释放量就是零。热力学平衡是一种动态状况，物相的溶解和沉积仍会发生。平衡的条件，简单地说就是在相整体中没有净的变化。尽管某些放射性元素在动态平衡过程期间可能被释放，但这些释放应该远小于在非平衡体系溶解期间发生的释放水平。

由于辐照反冲，陶瓷物相的晶体结构可能要经受相当大的破坏。结构的永久性破坏的程度，因陶瓷中结合键的性质而变。离子键材料的晶体承受最小的永久性破坏，而单纯共价键材料的晶体则受到最大的破坏。反冲破坏的累积效应最终可导致缺乏长程有序的非晶体材料。从热力学稳定观点看，该非晶体材料相似于与其成分相同的玻璃。

12.4.1 合成岩石

Ringwood 等(1979)提出了一种以天然矿物掺合进商用轻水堆燃料后处理废物而形成的陶瓷废物类型。该废物类型叫做 SYNROC，是“合成岩石”的首字母缩写词。该废物类型的物相有钙锆钛矿[$CaZrTi_2O_7$]、钙钛矿[$CaTiO_3$]、铝钛钡矿[$Ba_{1.2}(Al,Ti)_8O_{16}$]和钛的氧化物。此废物的配方称为 SYNROC-C，以示有别于后来用于固定 Savannah River 国防废物的配方 SYNROC-D。

SYNROC-C 的各种物相被选成是热力学上相容的结合体，其中每个物相在固定废物元素时都起到一种特殊的作用。钙钛矿是锶和稀土元素的基质物相，铝钛钡矿是铯的基质物相，而钙锆钛矿则是锕系元素的基质物相。在废物类型中钛的氧化物被用来控制钛的活性，并且在废物类型制备期间加入金属钛以便热压时控制陶瓷的氧化还原状态。所有的 SYNROC-C 物相均可在天然陆地矿中发现；然而它们仅在二氧化硅活性低的条件下才稳定。这会对将与 SYNROC 集合体处于热力学平衡中的放射性贮存母岩及地下水体系构成限制。

Ringwood 等(1988)评述了 SYNROC-C 的制造工艺、物相化学、浸沥行为、辐照损伤响应和热性质及机械性能。他们同时叙述了为评价中试规模的商业处理，而由澳大利亚政府在澳大利亚核科技机构建造的非放射性示范厂的建设。Reeve 等(1989)叙述了有关制造和试验含有裂变产物及锕系元素的混合物的 SYNROC-C 样品的平行研究。Fielding 和 White(1987)讨论了掺合有废物元素的 SYNROC 物相的晶体化学，辐照损伤对物相的影响以及废物类型的水热耐久性。

• p. 438 •

Savannah River 废物含有大量的钠、硅、铝和铁，而这些元素在轻水堆燃料后处理的新鲜酸性废液中并不大量存在。为了适应不同的废物组成，已开发了一种新的 SYNROC-D 的配方。Ryerson 等(1982)描述了 SYNROC-D 的物相集合体，并给出了浸沥研究结果及描述其溶解过程的模型。以霞石[$NaAlSiO_4$]取代碱硬锰矿作为铯的基质。同时亦形成了与霞石丰度大致相同的玻璃态物相。霞石和玻璃能接纳废物中的钠、铝和硅。铁形成两种不能容纳放射性元素的尖晶石相。放射性物质，除了铯及可能还有部分锶之外，皆被掺合进了钙钛矿和锆英石。在以快速流动的去离子水浸沥期间，发现霞石和玻璃态物相以相同的速度溶解，留下尖晶石的网络结构，而钙钛矿和锆英石物相则未显示受到浸蚀的迹象。放射性元素中只有铯和锶在浸沥液中有显著的含量。Ryerson 等(1982)采用爆裂岩心

模型模拟了废物模型的行为。该模型采用与废物类型试验无关的、纯由基础研究导出的参数所作的预测，与实测的废物类型的性能非常一致。

Sridhar 和 Solomah(1989)已研制了一种 SYNROC 的衍生类型，这种类型适宜于掺合来自坎杜堆燃料后处理产生的废物，该后处理工艺采用胺萃取工艺，因而产生了高铀含量的废物。不能将这种废物以玻璃废物形式固化，因为铀含量高的玻璃耐久性差。SYNROC-FA 废物类型由烧绿石(一种极象锆长石的相体)、钙钛矿、碱硬锰钡矿和云母铀矿(UO_2)组成。用含盐地下水于 90℃对在空气中烧结制备的合成废物类型样品进行 120 天的浸沥研究，表明只有钡从该废物类型中以可检测到的数量释放出来。浸沥过的样品的表面分析表明，反应带仅限于样品表面最外层 20nm 的范围。

12.4.2 玻璃陶瓷

就晶态物相集合体而言，所有的玻璃都是热力学不稳定的。生产核废物玻璃时，通常亦形成某些晶态物相，晶态物相的量由玻璃的玻璃化、冷却条件和组成所控制。因为晶态物相将应力引入了玻璃，可能成为破裂的位置，并且还可能以一种不可预见的方式减少废物玻璃的耐久性，所以并不希望大量存在这些物相。通过控制所形成的物相的性质和含量，以及使陶瓷物相能适合充当放射性物种的耐久的基质的办法，可将玻璃-陶瓷废物类型设计成一种能将潜在的玻璃结晶化问题转化为一种非结晶化的废物类型。

Hayward(1988)描述了玻璃-陶瓷废物类型的历史，重点描述了加拿大的榍石玻璃陶瓷计划。该废物类型的基本体系是一种 Na_2O-Al_2O_3-CaO-TiO_2-SiO_2 玻璃，冷却时其物相分离成两种玻璃。一种玻璃物相，钙和钛含量高，形成晶态物相；而另一种玻璃物相，硅含量高，仍为玻璃态。常见的晶态废物基质是榍石[$CaTiSiO_5$]；然而，根据废物含量及玻璃冷却的温度历史和其后的热处理情况，也可能形成许多其它的钙的硅酸盐和钛酸盐。预期在各种制备条件下，钯、铑和钌都是以金属颗粒状态存在，而钼和锝的氧化还原态将由制备原始玻璃时的气氛所决定。

• p. 439 •

榍石为基质的玻璃陶瓷的化学耐久性研究已集中于它们在离子强度颇高的钙钠氯溶液里的行为上，因为这些溶液是深度超过 500 米的某加拿大屏蔽贮存的地下水的代表。同时为了阐明反应机理亦在去离子水中进行了研究。

Hayward(1988)总结了对掺杂有模拟废物的榍石、玻璃和玻璃陶瓷材料的浸沥研究结果。榍石的稳定性取决浸沥液中[Ca^{2+}]/[H^+]活性比。对于含盐量比 500m 深处的地下水少的地下水来说，榍石不如金红石稳定，且一直要溶解到液相中 Ca^{2+} 的活性高到足以稳定榍石为止。在玻璃-陶瓷中形成的硅酸铝玻璃相与加拿大计划所研究的那种单独的废物类型相似，并且实质上比硅酸硼废物玻璃更耐久。

Hayward(1988)概略地评述了开发玻璃-陶瓷废物类型的另一些计划。这些废物类型包括钡基材料[$BaAl_2Si_2O_8$]，fresnoite[Ba_2TiSiO_8]、玻璃陶瓷、玄武岩和富铁玄武岩材料、透辉石玻璃陶瓷，法国标准玻璃的一种玻璃陶瓷变体、多相玻璃陶瓷和以炉渣为主的材料。

在玻璃陶瓷废物类型制备方面的主要技术挑战是防止物料在熔炉中提前结晶，以及物料中最终相的集合对热处理的历史及化学组成的灵敏性。由于在制备初始玻璃时采用了相当高的加工温度，所以应注意放射性物种，尤其是铯、钼、锝和钌的挥发。

12.5 致　　谢

Bill Bourcier 对玻璃部分及 Henry Shaw 和 Lars Werme 对乏燃料部分所提供的意见，为本综述报告增色不少，谨表谢忱。

12.6 参考文献

Adachi, T., Ohnuki, M., Yoshida, N., Sonobe, T., Kawamura, W., Takeishi, H., Gunji, K., Kimura, T., Suzuki, T., Nakahara, Y., Muromura, T., Kobayashi, Y., Okashita, H., Yamamoto, T. (1990), *J. Nucl. Mater. 174*, 60–71.

Aines, R. D., Weed, H. C., Bates, J. K. (1987), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 84*: Bates, J. K., Seefeldt, W. B. (Eds.), pp. 547–558.

Baker, C. (1977), *J. Nucl. Mater. 66*, 283–291.

Ball, R. G. J., Burns, W. G., Henshaw, J., Mignanelli, M. A., Potter. P. E. (1989), *J. Nucl. Mater. 167*, 191–204.

Banba, T., Murakami, T., Isobe, H. (1990), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 176*: Oversby, V. M., Brown, P. W. (Eds.), pp. 363–370.

Bates, J. K., Ebert, W. L., Fischer, D. F., Gerding, T. J. (1988), *J. Mater. Res. 3*, 576–597.

Bates, J. K., Tani, B. S., Veleckis, E., Wronkiewicz, D. J. (1990), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 176*: Oversby, V. M., Brown, P. W. (Eds.), pp. 499–506.

Besmann, T. M., Lindemer, T. B. (1978), *Nucl. Technol. 40*, 297–305.

Bibler, N. E., Bates, J. K. (1990), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 176*: Oversby, V. M., Brown, P. W. (Eds.), pp. 327–338.

Bibler, N. E., Wicks, G. G., Oversby, V. M. (1984), *Leaching Savannah River Plant Nuclear Waste Glass in a Saturated Tuff Environment, Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-91258*, Livermore.

Biwer, B. M., Bates, J. K., Abrajano, T. A., Bradley, J. P. (1990), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 176*: Oversby, V. M., Brown, P. W. (Eds.), pp. 255–263.

Bourcier, W. (1991), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 212*: Abrajano, T. A. Jr., Johnson, L. H. (Eds.), pp. 3–18.

Bourcier, W., Pfeiffer, D. W., Knauss, K. G., McKeegan, K. D., Smith, D. K. (1990), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 176*: Oversby, V. M., Brown, P. W. (Eds.), pp. 209–216.

Bruton, C. J., Shaw, H. F. (1988), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 112*: Apted, M. J., Westerman, R. E. (Eds.), pp. 485–494.

Bunker, B. C., Tallant, D. R., Kirkpatrick, R. J., Turner, G. L. (1990), *Phys. Chem. Glasses 31*, 30–41.

Campbell, T. K., Gilbert, E. R., Thornhill, C. K., Wrona, B. J. (1989), *Nucl. Technol. 84*, 182–195.

Casey, W. H., Lasaga, A. C., Gibbs, G. V. (1990), *Geochim. Cosmochim. Acta 54*, 3369–3378.

Caurel, J., Vernaz, E., Beaufort, D. (1990), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 176*: Oversby, V. M., Brown, P. W. (Eds.), pp. 309–318.

Chen, T.-M., Kauzlarich, S. M., Corbett, J. D. (1988), *J. Nucl. Mater. 151*, 225–237.

Cordfunke, E. H. P., Konings, R. J. M. (1988), *J. Nucl. Mater. 152*, 301–309.

Delage, F., Dussossoy, J. L. (1991), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 212*: Abrajano, T. A. Jr., Johnson, L. H. (Eds.), 41–47.

DOE (1986), *Proceedings of the Third International Spent Fuel Storage Technology Symposium/Workshop, US Department of Energy, CONF-860417, April 8–10, 1986*, Seattle.

Doremus, R. H. (1975), *J. Non-Cryst. Solids 19*, 137–144.

Dran, J.-C., Petit, J.-C., Trotignon, L., Paccagnella, A., Della Mea, G. (1989), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 127*: Lutze, W., and Ewing, R. C. (Eds.), pp. 25–32.

Ebert, W. L. (1990), in: *Nuclear Technology Programs Semiannual Progress Report April–September 1988*: Chemical Technology Division, Argonne National Laboratory (ANL-90/15), Argonne.

Ebert, W. L., Bates, J. K., Gerding T. J., Van Konynenburg, R. A. (1987), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 84*: Bates, J. K., Seefeldt, W. B. (Eds.), pp. 613–622.

Einziger, R. E., Strain, R. V. (1986), *Nucl. Technol. 75*, 82–95.

Ellison, A. J. G., Navrotsky, A. (1990), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 176*: Oversby, V. M., Brown, P. W. (Eds.), pp. 193–207.

Feng, X., Barkatt, Aa. (1988), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 112*: Apted, M. J., Westerman, R. E. (Eds.), 543–554.

Fielding, P. E., White, T. J. (1987), *J. Mater. Res. 2*, 387–414.

Forsyth, R. S. (1987), *Fuel rod D97/B15 from Ringhals 2 PWR: Source material for corrosion/leach tests in groundwater; Fuel rod/pellet characterization program part one, SKB Technical Report 87-02*, Stockholm.

Forsyth, R. S. (1990), *The application of PIE techniques to the study of the corrosion of spent oxide fuel in deep-rock groundwaters, Studsvik Report NF(P)-90/43*, Nyköping.

Forsyth, R. S. (1991), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 212*: Abrajano, T. A. Jr., Johnson, L. H. (Eds.), pp. 177–188.

Forsyth, R. S., Werme, L. O. (1987), *Corrosion tests on spent PWR fuel in synthetic groundwater, SKB Technical Report 87-16*, Stockholm.

Forsyth, R. S., Werme, L. O., Bruno, J. (1986), *J. Nucl. Mater. 138*, 1–15.

Franco, P., Trocellier, P., Menes, F. (1989), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 127*: Lutze, W., Ewing, R. C. (Eds.), pp. 343–349.

Grambow, B. (1987), *Nuclear Waste Glass Dissolution: Mechanism, Model and Application, Report to JSS Project Phase IV, SKB Report 87-02*, Stockholm.

Grambow, B., Werme, L. O., Forsyth, R. S., Bruno, J. (1990), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 176*: Oversby, V. M., Brown, P. W. (Eds.), pp. 465–474.

Gray, W. J., Strachan, D. M. (1991), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 212*: Abrajano, T. A. Jr., Johnson,

L. H. (Eds.), 205–212.
Greaves, G. N. (1990), *J. Non-Cryst. Solids 120*, 108–116.
Guenther, R. J., Blahnik, D. E., Campbell, T. K., Jenquin, U. P., Mendel, J. E., Thomas, L. E., Thornhill, C. K. (1988), *Characterization of Spent Fuel Approved Testing Material – ATM-103, Pacific Northwest Laboratory Report PNL-5109-103*, Richland.
Guenther, R. J., Blahnik, D. E., Campbell, T. K., Jenquin, U. P., Mendel, J. E., Thornhill, T. K. (1989), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 127*: Lutze, W., Ewing, R. C. (Eds.), pp. 325–336.
Hastings, I. J. (1974), *J. Nucl. Mater. 54*, 138–140.
Hastings, I. J., Hunt, C. E. L., Lipsett, J. J. (1985a), *J. Nucl. Mater. 130*, 407–417.
Hastings, I. J., McCracken, D. R., Mizzan, E., Barrand, R. D., Kelm, J. R., Nash, K. E., Novak, J. (1985b), *Nucl. Technol. 70*, 268–273.
Hastings. I. J., Mizzan, E., Ross, A. M., Kelm, J. R., Chenier, R. J., Rose, D. H., Novak, J. (1985c), *Nucl. Technol. 68*, 40–47.
Hayward, P. J. (1988), in: *Radioactive Waste Forms for the Future*: Lutze, W., Ewing, R. C. (Eds.). Amsterdam: North-Holland Physics Publishing, pp. 427–493.
Hench, L. L. (1977), *J. Non-Cryst. Solids 25*, 343–369.
Hirabayashi, T., Sato, T., Sagawa, C., Masaki, N. M., Saeki, M., Adachi, T. (1990), *J. Nucl. Mater. 174*, 45–52.
Jantzen, C. M., Plodinec, M. J. (1984), *J. Non-Cryst. Solids 67*, 207–223.
Johnson, L. H., Shoesmith, D. W. (1988), in: *Radioactive Waste Forms for the Future*: Lutze, W., Ewing, R. C. (Eds.). Amsterdam: North-Holland Physics Publishing, pp. 635–698.
Johnson, L. H., Stroes-Gascoyne, S., Chen, J. D., Attas, D. M., Sellinger, D. M., Delaney, H. G. (1985), in: *Proc. ANS Topical Meeting Fission Product Behavior and Source Term Research, Snowbird, 1984*: Huebner, M. F. (Ed.).
Kleykamp, H. (1979), *J. Nucl. Mater. 84*, 109–117.
Kleykamp, H. (1985), *J. Nucl. Mater. 131*, 221–246.
Kleykamp, H. (1988), *Nucl. Technol. 80*, 412–422.
Kleykamp, H. (1990), *J. Nucl. Mater. 171*, 181–188.
Kleykamp, H., Paschoal, J. O., Pejsa, R., Thümmler, F. (1985), *J. Nucl. Mater. 130*, 426–433.
Knauss, K. G., Bourcier, W. L., McKeegan, K. D., Merzbacher, C. I., Nguyen, S. N., Ryerson, F. J., Weed, H. C., Newton, L. (1990), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 176*: Oversby, V. M., Brown, P. W. (Eds.), pp. 371–381.
Lahalle, M. P., Krupa, J. C., Guillaumont, R., Genet, M., Allen, G. C., Holmes, N. R. (1989), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 127*: Lutze, W., Ewing, R. C. (Eds.), pp. 351–356.
Lanza, F., Manara, A., Mammarella, L., Blasi, P., Ceccone, G. (1988), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 112*: Apted, M. J., Westerman, R. E. (Eds.), pp. 685–691.
Lewis, B. J., Hunt, C. E. L., Iglesias, F. C. (1990), *J. Nucl. Mater. 172*, 197–205.
Lutze, W. (1988), in: *Radioactive Waste Forms for the Future*: Lutze, W., Ewing, R. C. (Eds.). Amsterdam: North-Holland Physics Publishing, 1–159.
Manzel, R., Sontheimer, F., Würtz, R. (1984), *J. Nucl. Mater. 126*, 132–143.
Matzke, Hj. (1990), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 86(8)*, 1243–1256.
Matzke, Hj., Blank, H. (1989), *J. Nucl. Mater. 166*, 120–131.
Matzke, Hj., Blank, H., Coquerelle, M., Lassmann, K., Ray, I. L. F., Ronchi, C., Walker, C. T. (1989), *J. Nucl. Mater. 166*, 165–178.
Mendel, J. E. (1984), *Final Report of the Defense High-Level Waste Leaching Mechanisms Program, Pacific Northwest Laboratory Report PNL-5157*, Richland.
Oh, M. S., Oversby, V. M. (1991), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 212*: Abrajano, Jr., T. A., Johnson, L. H. (Eds.), 123–132.
Ollila, K. (1989), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 127*: Lutze, W., Ewing, R. C. (Eds.), pp. 337–342.
Oversby, V. M. (1987a), *Nucl. and Chem. Waste Mgmt. 7*, 149–161.
Oversby, V. M. (1987b), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 84*: Bates, J. K., Seefeldt, W. B. (Eds.), pp. 87–101.
Oversby, V. M., Shaw, H. F. (1987), *Spent Fuel Performance Data: An Analysis of Data Relevant to the NNWSI Project, Lawrence Livermore National Laboratory Report UCID-20926*, Livermore.
Paschoal, J. O. A., Kleykamp, H., Thümmler, F. (1987), *J. Nucl. Mater. 151*, 10–21.
Paul, A. (1977), *J. Mat. Sci. 12*, 2246–2268.
Peehs, M., Bokelmann, R., Fleisch, J. (1986), *Proc. of the Third International Spent Fuel Technology Symposium/Workshop*, CONF-860417. Seattle: pp. 215–230.
Petit, J.-C., Della Mea, G., Dran, J.-C., Magonthier, M.-C., Mando, P. A., Paccagnella, A. (1990), *Geochim. Cosmochim. Acta 54*, 1941–1955.
Petit, J.-C., Dran, J.-C., Trotignon, L., Casabonne, J.-M., Paccagnella, A., Della Mea, G. (1989), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 127*: Lutze, W., Ewing, R. C. (Eds.), pp. 33–40.
Plodinec, M. J. (1987), *MRS Bulletin XII No. 5*, 61–64.
Plodinec, M. J., Wicks, G. G., Bibler, N. E. (1982), *An Assessment of Savannah River Borosilicate Glass in the Repository Environment, Savannah River Laboratory Report DP-1629*, Aiken.
Prussin, S. G., Olander, D. R., Lau, W. K., Hansson, L. (1988), *J. Nucl. Mater. 154*, 25–37.
Rai, D., Ryan, J. L. (1982), *Radiochemica Acta 30*, 213–216.
Reeve, K. D., Levins, D. M., Seatonberry, B. W., Ryan, R. K., Hart, K. P., Stevens, G. T. (1989), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 127*: Lutze, W., Ewing R. C. (Eds.), pp. 223–230.
Ringwood, A. E., Kesson, S. E., Ware, N. G., Hibberson, W. O., Major, A. (1979), *Geochem. J. (Japan) 13*, 141–165.

Ringwood, A. E., Kesson, S. E., Reeve, K. D., Levins, D. M., Ramm, E. J. (1988), in: *Radioactive Waste Forms for the Future*: Lutze, W., Ewing, R. C. (Eds.). Amsterdam: North-Holland Physics Publishing, pp. 233–334.

Rothman, A. J. (1984), *Potential Corrosion and Degradation Mechanisms of Zircaloy Cladding on Spent Fuel in a Tuff Repository, Lawrence Livermore National Laboratory Report UCID-20172*, Livermore.

Ryerson, F. J., Bazan, F., Campbell (1982), *Dissolution of a Nuclear Waste Ceramic: An experimental and Modelling Study, Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-88124*, Livermore.

Sales, B. C., Boatner, L. A. (1984), *Science 226*, 45–48.

Sales, B. C., Boatner, L. A. (1988), in: *Radioactive Waste Forms for the Future*: Lutze, W., Ewing, R. C. (Eds.). Amsterdam: North-Holland Physics Publishing, pp. 193–231.

Santanam, L., Shaw, H., Chin, B. A. (1989), *Modelling of Zircaloy Cladding Degradation under Repository Conditions, Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-100211*, Livermore.

Shaw, H. F. (1987), personal communication.

Smets, B. M. J., Lommen, T. P. A. (1983), *J. Phys. Chem. Glasses 24*, 35–36.

Smith, H. D. (1988), *Electrochemical Corrosion – Scoping Experiments – An Evaluation of the Results, Westinghouse Hanford Company Report WH-C-EP-0065*, Richland.

Sridhar, T. S., Solomah, A. G. (1989), *Nucl. Technol. 85*, 89–97.

Stout, R. B. (1989), *A Deformation and Thermodynamic Model for Hydride Precipitation Kinetics in Spent Fuel Cladding, Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-100860*, Livermore.

Stout, R. B., Shaw, H. F., Einziger, R. E. (1989), *Statistical Model for Grain Boundary and Grain Volume Oxidation Kinetics in UO_2 Spent Fuel, Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-100859*, Livermore.

Stout, R. B., Shaw, H. F., Einziger, R. E. (1990), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 176*: Oversby, V. M., Brown, P. W. (Eds.), pp. 475–488.

Stroes-Gascoyne, S., Johnson, L. H., Beeley, P. A., Sellinger, D. M. (1986), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 50*: Werme, L. O. (Ed.), pp. 317–326.

Stroes-Gascoyne, S., Johnson, L. H., Sellinger, D. M. (1987), *Nucl. Technol. 77*, 320–330.

Sunder, S., Shoesmith, D. W., Christensen, H., Miller, N. H., Bailey, M. G. (1990), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 176*: Oversby, V. M., Brown, P. W. (Eds.), pp. 457–464.

Thomas, L. E., Guenther, R. J. (1989), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 127*: Lutze, W., Ewing, R. C. (Eds.), pp. 293–300.

Thomas, L. E., Einziger, R. E., Woodley, R. E. (1989), *J. Nucl. Mater. 166*, 243–251.

Veal, B. W., Lam, D. J., Paulikas, A. P., Karim, D. P. (1980), *Nucl. Technol. 51*, 136–142.

Vernaz, E. Y., Dussossoy, J. L., Fillet, S. (1988), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 112*: Apted, M. J., Westerman, R. E. (Eds.), pp. 555–563.

Walker, C. T., Knappik, P., Mogensen, M. (1988), *J. Nucl. Mater. 160*, 10–23.

Walker, C. T., Bagger, C., Mogensen, M. (1990), *J. Nucl. Mater. 173*, 14–25.

Werme, L., Björner, I. K., Bart, G., Zwicky, H. U., Grambow, B., Lutze, W., Ewing, R. C., Magrabi, C. (1990), *J. Mater. Res. 5*, 1130–1146.

Wilson, C. N. (1990), *Results from NNWSI Series 3 Spent Fuel Dissolution Tests, Pacific Northwest Laboratory Report PNL-7170*, Richland.

Wilson, C. N. (1991), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 212*: Abrajano, Jr., T. A., Johnson, L. H. (Eds.), 197–204.

Wilson, C. N., Bruton, C. (1989), *Studies on Spent Fuel Dissolution Behavior under Yucca Mountain Repository Conditions, Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-100223*, Livermore.

Wilson, C. N., Gray, W. J. (1990a), in: *Proc. Internatl. Topical Mtg. High Level Radioactive Waste Management, American Nuclear Society, Vol. 2*, 1431–1436.

Wilson, C. N., Gray, W. J. (1990b), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 176*: Oversby, V. M., Brown, P. W. (Eds.), pp. 489–498.

Woodley, R. E. (1983), *The Characteristics of Spent LWR Fuel Relevant to its Storage in Geologic Repositories, Hanford Engineering Development Laboratories Report HEDL-TME 83-28*, Richland.

Woodley, R. E., Einziger, R. E., Buchanan, H. C. (1989), *Nucl. Technol. 85*, 74–88.

Zoitos, B. K., Clark, D. E., Lodding, A. R., Wicks, G. G. (1989), in: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 127*: Lutze, W., Ewing, R. C. (Eds.), pp. 145–151.

一般阅读资料

Lutze, W., Ewing, R. C. (Eds.) (1988): *Radioactive Waste Forms for the Future*. Amsterdam: North-Holland Physics Publishing.

Proceedings of the Annual Symposium on the Scientific Basis for Nuclear Waste Management: 1986: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 50*: Werme, L. O. (Ed.). 1987: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 84*: Bates, J. K., Seefeldt, W. S. (Eds.). 1988: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 112*: Apted, M. J., Westerman, R. E. (Eds.). 1989: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 127*: Lutze, W., Ewing, R. C. (Eds.). 1990: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 176*: Oversby, V. M., Brown, P. W. (Eds.). 1991: *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 212*: Abrajano, Jr., T. A., Johnson, L. H. (Eds.).

Journals

Papers on spent fuel are generally found in the Journal of Nuclear Materials; some are published in Nuclear Technology. Papers on glass are found in Jour-

nal of Non-Crystalline Solids, Physics and Chemistry of Glasses, and Nuclear Technology. Geochimica et Cosmochimica Acta contains papers on dissolution properties of natural geologic materials, including glasses, as well as occasional papers describing studies on waste glasses.

索　引